

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-147238

(P2003-147238A)

(43) 公開日 平成15年5月21日 (2003.5.21)

(51) Int.Cl.	識別記号	F I	テマコード (参考)
C 0 9 D 11/00		C 0 9 D 11/00	2 C 0 5 6
B 4 1 J 2/01		B 4 1 M 5/00	E 2 H 0 8 6
B 4 1 M 5/00		C 0 7 D 275/04	4 C 0 3 3
C 0 7 D 275/04		C 0 9 B 33/10	CLA 4 J 0 3 9
C 0 9 B 33/10	CLA	B 4 1 J 3/04	1 0 1 Y
審査請求 未請求 請求項の数7 OL (全 35 頁)			

(21) 出願番号 特願2001-346731(P2001-346731)

(22) 出願日 平成13年11月12日 (2001.11.12)

(71) 出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社

神奈川県南足柄市中沼210番地

(72) 発明者 松岡 光進

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真
フイルム株式会社内

(72) 発明者 山川 一義

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真
フイルム株式会社内

(74) 代理人 100076439

弁理士 飯田 敏三

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 インク用組成物、インクジェット記録方法及びアゾ化合物

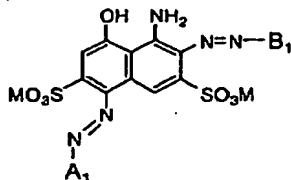
(57) 【要約】

【課題】 優れた黒画像を形成することができる、インク用組成物及びインクジェット記録方法、並びにこれらに用いることのできる新規なアゾ化合物を提供する。

【解決手段】 下記一般式 (I) で表されるアゾ化合物を含有してなるインク用組成物、及び該インク用組成物を用いたインクジェット記録方法。

【化1】

一般式 (I)



(式中、A₁、B₁はそれぞれ独立に、置換基を有してもよい、フェニル基、ナフチル基、またはアゾ基に炭素原子で結合する1価のヘテロ環基を表す。Mは、水素原子または1価の陽イオンを表す。)

BEST AVAILABLE COPY

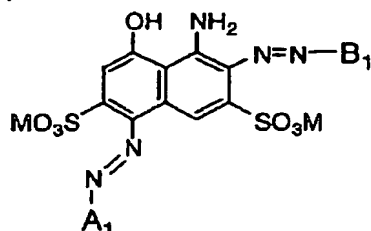
(2)

【特許請求の範囲】

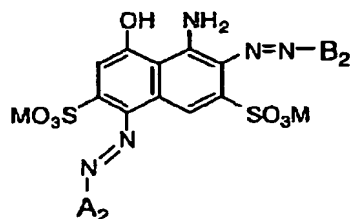
【請求項1】 下記一般式(I)で表される化合物を含有することを特徴とするインク用組成物。

【化1】

一般式(I)

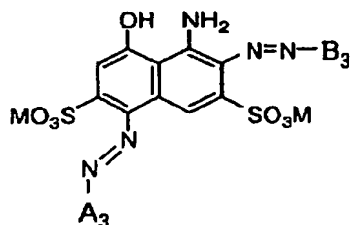


一般式(II)



(式中、A₂はアゾ基に炭素原子で結合する1価の含窒素ヘテロ環基を表し、B₂は置換基を有してもよいフェニル基又はナフチル基を表す。Mは、水素原子または1価の陽イオンを表す。)

一般式(III)



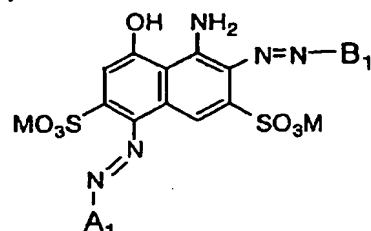
(式中、A₃は、アゾ基に炭素原子で結合する1価の含窒素ヘテロ環基を表し、B₃は、パラ位にハメットの置換基定数σ_p値が0.2以上の置換基を有するフェニル基を表す。Mは、水素原子または1価の陽イオンを表す。)

【請求項4】 請求項1、2または3記載のインク用組成物を用いたインクジェット記録方法。

【請求項5】 下記一般式(I)で表される化合物。

【化4】

一般式(I)



2

(式中、A₁、B₁はそれぞれ独立に、置換基を有してもよい、フェニル基、ナフチル基、またはアゾ基に炭素原子で結合する1価のヘテロ環基を表す。Mは、水素原子または1価の陽イオンを表す。)

【請求項2】 下記一般式(II)で表される化合物を含有することを特徴とするインク用組成物。

【化2】

*【請求項3】 下記一般式(III)で表される化合物を含有することを特徴とするインク用組成物。

【化3】

*

(式中、A₁、B₁はそれぞれ独立に、置換基を有してもよい、フェニル基、ナフチル基、またはアゾ基に炭素原子で結合する1価のヘテロ環基を表す。Mは、水素原子または1価の陽イオンを表す。)

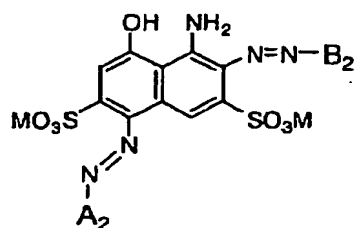
【請求項6】 下記一般式(II)で表される化合物。

【化5】

40

(3)

3
一般式(II)

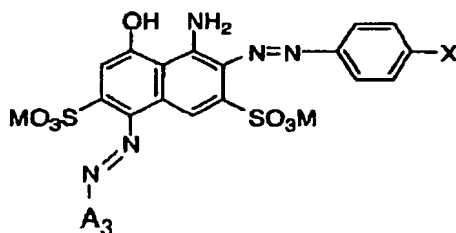


(式中、A₂はアゾ基に炭素原子で結合する1価の含窒素ヘテロ環基を表し、B₂は置換基を有してもよいフェニル基又はナフチル基を表す。Mは、水素原子または1価の陽イオンを表す。)

【請求項7】 下記一般式(IV)で表されるアゾ化合物。

【化6】

一般式(IV)



(式中、A₃はアゾ基に炭素原子で結合する1価の含窒素ヘテロ環基を表し、Xはハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、カルボキシ基、スルホ基、アルキルもしくはアリールスルホニル基、アリールオキシカルボニル基、アルコキシカルボニル基、アシル基、パーフルオロアルキル基またはパーフルオロアルキルもしくはパーフルオロアリールスルホニル基を表す。Mは水素原子または1価の陽イオンを表す。)

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は新規なインク用組成物、該インク用組成物を用いたインクジェット記録方法及び新規なアゾ化合物に関するものであり、さらに詳しくは、黒色を呈する新規なインク用組成物、該インク用組成物を用いたインクジェット記録方法及び新規なアゾ化合物に関する。

【0002】

【従来の技術】 近年、インクジェットプリンターの普及に伴い、従来にも増して黒色素が重要になっている。インクジェットプリンターに使用される黒色素は、画像情報の黒画像部分に使用される場合と文字情報部分に使用される場合の双方に要求される性能を満たさなければならない。これらの要求性能としては、高濃度でニュートラルな黒色を呈すること、インク化適性や、インク安定性に優れること、画像の堅牢性(光、熱、大気中の

湿気、薬品、大気、大気中の各種のガス、水、摩擦に対する)が高いこと、印刷される媒体(紙)による色相変化が少ないこと、受像紙中での染着性に優れること、合成が容易でありコストが安価であること、人畜に無害であることが挙げられる。単一の黒色素を用いて上記の性能を全て満たす黒色インク用組成物の開発は技術的に困難な点が多く、多大な研究開発が行われているが、まだ十分な性能を有するものは少ない。そのため、複数の多様な色相の色素を混合して黒色を形成することが行われている。これらの構成成分としては、8-アミノ-1-ナフトール-3,6-ジスルホン酸(いわゆるH酸)を原料としたジスアゾ色素が提案されている。「新版染料便覧」(有機合成化学協会編 丸善株式会社)によれば、これらジスアゾ色素の例としては、C.I.アシッドブルー29(C.I. Acid Blue 29)、C.I.アシッドグリーン19(C.I. Acid Green 19)、C.I.アシッドグリーン20(C.I. Acid Green 20)、A382、C.I.モダントグリーン11(C.I. Mordant Green 11)、C.I.アシッドブラック1(C.I. Acid Black 1)等が知られている。本発明者らは上記色素を含有するインク用組成物の開発を種々検討したが、これらより得られる黒色素は、黒色度が低いという欠点があった。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、高濃度で、ニュートラルな黒色を呈することのできる新規なインク組成物を提供することである。また、本発明の他の目的は、優れた黒画像を与えることのできるインクジェット記録方法を提供することである。さらに本発明の目的は、新規なアゾ化合物を提供することである。

【0004】

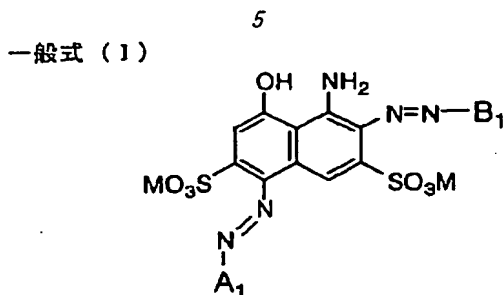
【課題を解決するための手段】 本発明者らは、上記目的に鑑み、さらにジスアゾ色素について鋭意検討を行い、黒色インクとして優れた性能を示すインク用組成物及びこのインク用組成物の構成成分として有用な新規なアゾ化合物を見出し、この知見に基づき本発明をなすに至った。すなわち本発明は、(1)下記一般式(1)で表される化合物を含有することを特徴とするインク用組成物、

【0005】

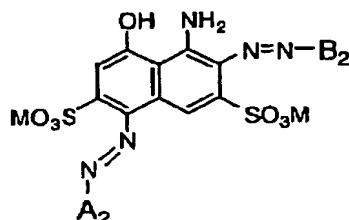
【化7】

50

(4)

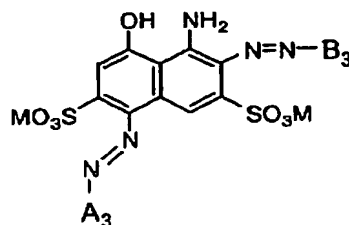


一般式 (II)



【0008】(式中、 A_2 はアゾ基に炭素原子で結合する1価の含窒素ヘテロ環基を表し、 B_2 は置換基を有してもよいフェニル基又はナフチル基を表す。 M は、水素原子または1価の陽イオンを表す。)

一般式 (III)



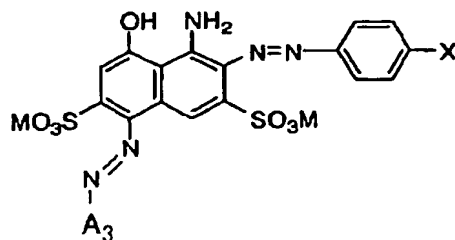
【0010】(式中、 A_3 は、アゾ基に炭素原子で結合する1価の含窒素ヘテロ環基を表し、 B_3 は、パラ位にハメットの置換基定数 σ_p 値が0.2以上の置換基を有するフェニル基を表す。 M は、水素原子または1価の陽イオンを表す。)

(4) (1)、(2)または(3)項記載のインク用組成物を用いたインクジェット記録方法、(5)前記一般式(I)で表される化合物、(6)前記一般式(II)で表される化合物、及び(7)下記一般式(IV)で表されるアゾ化合物

【0011】

【化10】

一般式 (IV)



【0006】(式中、 A_1 、 B_1 はそれぞれ独立に、置換基を有してもよい、フェニル基、ナフチル基、またはアゾ基に炭素原子で結合する1価のヘテロ環基を表す。 M は、水素原子または1価の陽イオンを表す。)

(2) 下記一般式(II)で表される化合物を含有することを特徴とするインク用組成物、

【0007】

【化8】

* (3) 下記一般式(III)で表される化合物を含有することを特徴とするインク用組成物、

【0009】

* 20 【化9】

【0012】(式中、 A_3 はアゾ基に炭素原子で結合する1価の含窒素ヘテロ環基を表し、 X はハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、カルボキシ基、スルホ基、アルキルもしくはアリールスルホニル基、アリールオキシカルボニル基、アルコキシカルボニル基、アシル基、パーフルオロアルキル基またはパーフルオロアルキルもしくはパーフルオロアリールスルホニル基を表す。 M は水素原子または1価の陽イオンを表す。)を提供するものである。

【0013】

【発明の実施の形態】以下、本発明について更に詳しく説明する。本発明のインク用組成物は、前記一般式(I)～(IV)で表される本発明のアゾ化合物を少なくとも1種含有してなるものである。

【0014】前記一般式(I)で表される本発明のアゾ化合物について説明する。一般式(I)中、 A_1 、 B_1 はそれぞれ独立に、置換もしくは無置換のフェニル基、置換もしくは無置換のナフチル基、またはアゾ基に炭素原子で結合する置換もしくは無置換の1価のヘテロ環基を表す。 B_1 が置換もしくは無置換のフェニル基またはナフチル基であることが好ましい。一般式(I)の

A_1 、 B_1 において、フェニル基、ナフチル基または後

(5)

7

述するヘテロ環基に置換しうる置換基としては、ハロゲン原子、アルキル基（シクロアルキル基、ビスシクロアルキル基等を含む）、アルケニル基（シクロアルケニル基、ビスシクロアルケニル基等を含む）、アルキニル基、アリール基、ヘテロ環基、シアノ基、ヒドロキシ基、ニトロ基、カルボキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、シリルオキシ基、ヘテロ環オキシ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、アルコキシカルボニルオキシ基、アリールオキシカルボニルオキシ基、アミノ基（アニリノ基を含む）、アシルアミノ基、アミノカルボニルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、スルファモイルアミノ基、アルキルもしくはアリールスルホニルアミノ基、メルカプト基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ヘテロ環チオ基、スルファモイル基、スルホ基、アルキルもしくはアリールスルフィニル基、アルキルもしくはアリールスルホニル基、アシル基、アリールオキシカルボニル基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、アリールもしくはヘテロ環アゾ基、イミド基、ホスフィノ基、ホスフィニル基、ホスフィニルオキシ基、ホスフィニルアミノ基、またはシリル基が例として挙げられる。

【0015】更に詳しくは、置換基は、ハロゲン原子（例えば、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子）、アルキル基〔直鎖、分岐、環状の置換もしくは無置換のアルキル基を表す。それらは、アルキル基（好ましくは炭素数1から30のアルキル基、例えばメチル、エチル、*n*-プロピル、イソプロピル、*t*-ブチル、*n*-オクチル、エイコシル、2-クロロエチル、2-シアノエチル、2-エチルヘキシル）、シクロアルキル基（好ましくは、炭素数3から30の置換または無置換のシクロアルキル基、例えば、シクロヘキシル、シクロペンチル、4-*n*-ドデシルシクロヘキシル）、ビスシクロアルキル基（好ましくは、炭素数5から30の置換もしくは無置換のビスシクロアルキル基、つまり、炭素数5から30のビスシクロアルカンから水素原子を一個取り去った一価の基である。例えば、ビスシクロ〔1, 2, 2〕ヘプタン-2-イル、ビスシクロ〔2, 2, 2〕オクタン-3-イル）、更に環構造が多いトリシクロ構造なども包含するものである。以下に説明する置換基の中のアルキル基（例えばアルキルチオ基のアルキル基）もこのような概念のアルキル基を表す。〕、

【0016】アルケニル基〔直鎖、分岐、環状の置換もしくは無置換のアルケニル基を表す。それらは、アルケニル基（好ましくは炭素数2から30の置換または無置換のアルケニル基、例えば、ビニル、アリル、プレニル、ゲラニル、オレイル）、シクロアルケニル基（好ましくは、炭素数3から30の置換もしくは無置換のシクロアルケニル基、つまり、炭素数3から30のシクロアルケンの水素原子を一個取り去った一価の基である。例えば、2-シクロペンテン-1-イル、2-シクロヘキ

8

セン-1-イル）、ビスシクロアルケニル基（置換もしくは無置換のビスシクロアルケニル基、好ましくは、炭素数5から30の置換もしくは無置換のビスシクロアルケニル基、つまり二重結合を一個持つビスシクロアルケンの水素原子を一個取り去った一価の基である。例えば、ビスシクロ〔2, 2, 1〕ヘプト-2-エン-1-イル、ビスシクロ〔2, 2, 2〕オクト-2-エン-4-イル）を包含するものである。〕、

【0017】アルキニル基（好ましくは、炭素数2から30の置換または無置換のアルキニル基、例えば、エチニル、プロパルギル、トリメチルシリルエチニル）、アリール基（好ましくは炭素数6から30の置換もしくは無置換のアリール基、例えばフェニル、*p*-トリル、ナフチル、*m*-クロロフェニル、*o*-ヘキサデカノイルアミノフェニル）、ヘテロ環基（好ましくは5または6員の置換もしくは無置換の、芳香族性もしくは非芳香族性のヘテロ環化合物から一個の水素原子を取り除いた一価の基であり、更に好ましくは、炭素数3から30の5もしくは6員の芳香族性のヘテロ環基である。例えば、2-フリル、2-チエニル、2-ピリミジニル、2-ベンゾチアゾリル）、シアノ基、ヒドロキシ基、ニトロ基、カルボキシ基、

【0018】アルコキシ基（好ましくは、炭素数1から30の置換もしくは無置換のアルコキシ基、例えば、メトキシ、エトキシ、イソプロポキシ、*t*-ブトキシ、*n*-オクチルオキシ、2-メトキシエトキシ）、アリールオキシ基（好ましくは、炭素数6から30の置換もしくは無置換のアリールオキシ基、例えば、フェノキシ、2-メチルフェノキシ、4-*t*-ブチルフェノキシ、3-ニトロフェノキシ、2-テトラデカノイルアミノフェノキシ）、シリルオキシ基（好ましくは、炭素数3から20のシリルオキシ基、例えば、トリメチルシリルオキシ、*t*-ブチルジメチルシリルオキシ）、ヘテロ環オキシ基（好ましくは、炭素数2から30の置換もしくは無置換のヘテロ環オキシ基、1-フェニルテトラゾール-5-オキシ、2-テトラヒドロピラニルオキシ）、アシルオキシ基（好ましくはホルミルオキシ基、炭素数2から30の置換もしくは無置換のアルキルカルボニルオキシ基、炭素数6から30の置換もしくは無置換のアリールカルボニルオキシ基、例えば、ホルミルオキシ、アセチルオキシ、ピバロイルオキシ、ステアロイルオキシ、ベンゾイルオキシ、*p*-メトキシフェニルカルボニルオキシ）、カルバモイルオキシ基（好ましくは、炭素数1から30の置換もしくは無置換のカルバモイルオキシ基、例えば、*N*, *N*-ジメチルカルバモイルオキシ、*N*, *N*-ジエチルカルバモイルオキシ、モルホリノカルボニルオキシ、*N*, *N*-ジー-*n*-オクチルアミノカルボニルオキシ、*N*-*n*-オクチルカルバモイルオキシ）、

【0019】アルコキシカルボニルオキシ基（好ましくは、炭素数2から30の置換もしくは無置換のアルコキ

9

シカルボニルオキシ基、例えばメトキシカルボニルオキシ、エトキシカルボニルオキシ、*t*-ブトキシカルボニルオキシ、*n*-オクチルカルボニルオキシ)、アリアルオキシカルボニルオキシ基(好ましくは、炭素数7から30の置換もしくは無置換のアリアルオキシカルボニルオキシ基、例えば、フェノキシカルボニルオキシ、*p*-メトキシフェノキシカルボニルオキシ、*p*-(*n*-ヘキサデシルオキシ)フェノキシカルボニルオキシ)、アミノ基(好ましくは、アミノ基、炭素数1から30の置換もしくは無置換のアルキルアミノ基、炭素数6から30の置換もしくは無置換のアニリノ基、例えば、アミノ、メチルアミノ、ジメチルアミノ、アニリノ、*N*-メチルアニリノ、ジフェニルアミノ)、アシルアミノ基(好ましくは、ホルミルアミノ基、炭素数1から30の置換もしくは無置換のアルキルカルボニルアミノ基、炭素数6から30の置換もしくは無置換のアリアルカルボニルアミノ基、例えば、ホルミルアミノ、アセチルアミノ、ピバロイルアミノ、ラウロイルアミノ、ベンゾイルアミノ、3, 4, 5-トリ-*n*-オクチルオキシフェニルカルボニルアミノ)、

【0020】アミノカルボニルアミノ基(好ましくは、炭素数1から30の置換もしくは無置換のアミノカルボニルアミノ、例えば、カルバモイルアミノ、*N*, *N*-ジメチルアミノカルボニルアミノ、*N*, *N*-ジエチルアミノカルボニルアミノ、モルホリノカルボニルアミノ)、アルコキシカルボニルアミノ基(好ましくは炭素数2から30の置換もしくは無置換のアルコキシカルボニルアミノ基、例えば、メトキシカルボニルアミノ、エトキシカルボニルアミノ、*t*-ブトキシカルボニルアミノ、*n*-オクタデシルオキシカルボニルアミノ、*N*-メチルメトキシカルボニルアミノ)、アリアルオキシカルボニルアミノ基(好ましくは、炭素数7から30の置換もしくは無置換のアリアルオキシカルボニルアミノ基、例えば、フェノキシカルボニルアミノ、*p*-クロロフェノキシカルボニルアミノ、*m*-(*n*-オクチルオキシ)フェノキシカルボニルアミノ)、スルファモイルアミノ基(好ましくは、炭素数0から30の置換もしくは無置換のスルファモイルアミノ基、例えば、スルファモイルアミノ、*N*, *N*-ジメチルアミノスルホニルアミノ、*N*-(*n*-オクチル)アミノスルホニルアミノ)、

【0021】アルキルもしくはアリアルスルホニルアミノ基(好ましくは炭素数1から30の置換もしくは無置換のアルキルスルホニルアミノ、炭素数6から30の置換もしくは無置換のアリアルスルホニルアミノ、例えば、メチルスルホニルアミノ、ブチルスルホニルアミノ、フェニルスルホニルアミノ、2, 3, 5-トリクロロフェニルスルホニルアミノ、*p*-メチルフェニルスルホニルアミノ)、メルカプト基、アルキルチオ基(好ましくは、炭素数1から30の置換もしくは無置換のアルキルチオ基、例えばメチルチオ、エチルチオ、*n*-ヘキ

(6)

10

サデシルチオ)、アリアルチオ基(好ましくは炭素数6から30の置換もしくは無置換のアリアルチオ、例えば、フェニルチオ、*p*-クロロフェニルチオ、*m*-メトキシフェニルチオ)、ヘテロ環チオ基(好ましくは炭素数2から30の置換または無置換のヘテロ環チオ基、例えば、1-メチルテトラゾール-5-イルチオ、2-ベンゾチアゾリルチオ、1-フェニルテトラゾール-5-イルチオ)、

【0022】スルファモイル基(好ましくは炭素数0から30の置換もしくは無置換のスルファモイル基、例えば、*N*-エチルスルファモイル、*N*-(3-ドデシルオキシプロピル)スルファモイル、*N*, *N*-ジメチルスルファモイル、*N*-アセチルスルファモイル、*N*-ベンゾイルスルファモイル、*N*-(*N*'-フェニルカルバモイル)スルファモイル)、スルホ基、アルキルもしくはアリアルスルフィニル基(好ましくは、炭素数1から30の置換または無置換のアルキルスルフィニル基、6から30の置換または無置換のアリアルスルフィニル基、例えば、メチルスルフィニル、エチルスルフィニル、フェニルスルフィニル、*p*-メチルフェニルスルフィニル)、アルキルもしくはアリアルスルホニル基(好ましくは、炭素数1から30の置換または無置換のアルキルスルホニル基、6から30の置換または無置換のアリアルスルホニル基、例えば、メチルスルホニル、エチルスルホニル、フェニルスルホニル、*p*-メチルフェニルスルホニル)、

【0023】アシル基(好ましくはホルミル基、炭素数2から30の置換または無置換のアルキルカルボニル基、炭素数7から30の置換もしくは無置換のアリアルカルボニル基、炭素数4から30の置換もしくは無置換の炭素原子でカルボニル基と結合しているヘテロ環カルボニル基、例えば、アセチル、ピバロイル、2-クロロアセチル、ステアロイル、ベンゾイル、*p*-(*n*-オクチルオキシ)フェニルカルボニル、2-ピリジルカルボニル、2-フリルカルボニル)、アリアルオキシカルボニル基(好ましくは、炭素数7から30の置換もしくは無置換のアリアルオキシカルボニル基、例えば、フェノキシカルボニル、*o*-クロロフェノキシカルボニル、*m*-ニトロフェノキシカルボニル、*p*-(*t*-ブチル)フェノキシカルボニル)、アルコキシカルボニル基(好ましくは、炭素数2から30の置換もしくは無置換のアルコキシカルボニル基、例えば、メトキシカルボニル、エトキシカルボニル、*t*-ブトキシカルボニル、*n*-オクタデシルオキシカルボニル)、

【0024】カルバモイル基(好ましくは、炭素数1から30の置換もしくは無置換のカルバモイル、例えば、カルバモイル、*N*-メチルカルバモイル、*N*, *N*-ジメチルカルバモイル、*N*, *N*-ジ-*n*-オクチルカルバモイル、*N*-(メチルスルホニル)カルバモイル)、アリアルもしくはヘテロ環アゾ基(好ましくは炭素数6から

(7)

11

30の置換もしくは無置換のアリールアゾ基、炭素数3から30の置換もしくは無置換のヘテロ環アゾ基、例えば、フェニルアゾ、p-クロロフェニルアゾ、5-エチルチオ-1, 3, 4-チアジアゾール-2-イルアゾ)、イミド基(好ましくは、N-スクシンイミド、N-フタルイミド)、ホスフィノ基(好ましくは、炭素数2から30の置換もしくは無置換のホスフィノ基、例えば、ジメチルホスフィノ、ジフェニルホスフィノ、メチルフェノキシホスフィノ)、ホスフィニル基(好ましくは、炭素数2から30の置換もしくは無置換のホスフィニル基、例えば、ホスフィニル、ジオクチルオキシホスフィニル、ジエトキシホスフィニル)、ホスフィニルオキシ基(好ましくは、炭素数2から30の置換もしくは無置換のホスフィニルオキシ基、例えば、ジフェノキシホスフィニルオキシ、ジオクチルオキシホスフィニルオキシ)、ホスフィニルアミノ基(好ましくは、炭素数2から30の置換もしくは無置換のホスフィニルアミノ基、例えば、ジメトキシホスフィニルアミノ、ジメチルアミノホスフィニルアミノ)、またはシリル基(好ましくは、炭素数3から30の置換もしくは無置換のシリル基、例えば、トリメチルシリル、t-ブチルジメチルシリル、フェニルジメチルシリル)である。

【0025】上記の置換基の中で、水素原子を有するものは、これを取り去り更に上記の基で置換されていてもよい。そのような置換基の例としては、アルキルカルボニルアミノスルホニル基、アリールカルボニルアミノスルホニル基、アルキルスルホニルアミノカルボニル基、アリールスルホニルアミノカルボニル基が挙げられる。より具体的には、メチルスルホニルアミノカルボニル、p-メチルフェニルスルホニルアミノカルボニル、アセチルアミノスルホニル、ベンゾイルアミノスルホニル等が挙げられる。

【0026】一般式(1)において、 A_1 、 B_1 の少なくとも一方は、アゾ基に対してパラ位にハメットの置換基定数 σ_p 値(以下、単に σ_p 値という)が0.2以上の置換基を有するフェニル基であることが好ましく、 B_1 が σ_p 値0.2以上の置換基を有するフェニル基であることがより好ましい。

【0027】ハメット則はベンゼン誘導体の反応または平衡に及ぼす置換基の影響を定量的に論ずるために1935年にL. P. Hammettにより提唱された経験則であるが、これは今日広く妥当性が認められている。ハメット則によりもとめられた置換基定数には σ_p 値と σ_m 値とがあり、これらの値は多くの一般的な成書に記載があるが、例えばJ. A. Dean編「Lange's Handbook of Chemistry」第12版、1979年(Mc Graw-Hill)や「化学の領域増刊」、122号、96~103頁、1979年(南江堂)、Chemical Reviews、91巻、165~195頁、1991年に詳しい。

【0028】本発明において一般式(1)中の A_1 、 B_1

12

$_1$ 上の好ましい態様の1つは σ_p 値により規定されるが、これらの成書に記載の文献既知の値がある置換基にのみ限定されるという意味ではなく、その値が文献未知であってもハメット則に基づいて測定した場合にその範囲内に含まれる限り包含されることは勿論である。

【0029】 σ_p 値が0.2以上の置換基の具体例としては、アシル基、アシルオキシ基、カルバモイル基、脂肪族オキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、シアノ基、ニトロ基、ジアルキルホスホノ基、ジアリールホスホノ基、ジアリールホスフィニル基、アルキルスルフィニル基、アリールスルフィニル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、スルホニルオキシ基、アシルチオ基、スルファモイル基、チオシアネート基、チオカルボニル基、少なくとも2つ以上のハロゲン原子で置換されたアルキル基、少なくとも2つ以上のハロゲン原子で置換されたアルコキシ基、少なくとも2つ以上のハロゲン原子で置換されたアリールオキシ基、少なくとも2つ以上のハロゲン原子で置換されたアルキルアミノ基、少なくとも2つ以上のハロゲン原子で置換されたアルキルチオ基、 σ_p 値0.2以上の他の電子吸引性基で置換されたアリール基、複素環基、塩素原子、臭素原子、アゾ基、またはセレノシアネート基が挙げられる。これらの置換基のうちさらに置換を有することが可能な基は、前述の置換基例に挙げた置換基をさらに有してもよい。

【0030】なお、脂肪族オキシカルボニル基は、その脂肪族部位が直鎖状、分岐鎖状または環状でもよく、飽和でも不飽和結合を含んでいてもよい脂肪族部位であり、脂肪族オキシカルボニル基は、アルコキシカルボニル、シクロアルコキシカルボニル、アルケニルオキシカルボニル、アルキニルオキシカルボニル、シクロアルケニルオキシカルボニル等を含むものである。以下本明細書においては上記と同義で脂肪族という言葉を用いる。

【0031】代表的な、 σ_p 値が0.2以上の原子又は基を挙げると、例えば臭素原子(0.23)、塩素原子(0.23)、シアノ基(0.66)、ニトロ基(0.78)、トリフルオロメチル基(0.54)、トリブロモメチル基(0.29)、トリクロロメチル基(0.33)カルボキシ基(0.45)、アセチル基(0.50)、ベンゾイル基(0.43)、アセチルオキシ基(0.31)、トリフルオロメタンスルホニル基(0.92)、メタンスルホニル基(0.72)、ベンゼンスルホニル基(0.70)、メタンスルフィニル基(0.49)、カルバモイル基(0.36)、メトキシカルボニル基(0.45)、エトキシカルボニル基(0.45)、フェノキシカルボニル基(0.44)、ピラゾリル基(0.37)、メタンスルホニルオキシ基(0.36)、ジメトキシホスホニル基(0.60)、スルファモイル基(0.57)などである。

【0032】上記より、本発明の一般式(1)は、 A_1 、 B_1 のうち一方が下記構造で表される置換フェニル基であることがより好ましく、 B_1 が下記構造で表さ

(8)

13

れる置換フェニル基であることが特に好ましい。

【0033】

【化11】



【0034】上記構造においてXはハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、カルボキシ基、スルホ基、アルキルもしくはアリールスルホニル基、アリアルオキシカルボニル基、アルコキシカルボニル基、アシル基、パーフルオロアルキル基またはパーフルオロアルキルもしくはパーフルオロアリアルスルホニル基を表す。ハロゲン原子、アルキルもしくはアリールスルホニル基、アリアルオキシカルボニル基、アルコキシカルボニル基、アシル基に関しては、前述のフェニル基等に置換しうる置換基として挙げた例を具体例として挙げることができる。パーフルオロアルキル基は、飽和または不飽和の、直鎖、分岐、環状いずれかの脂肪族基の水素原子を全てフッ素原子に置換した基であり、総炭素原子数としては18以下であることが好ましい。パーフルオロアルキル基の例としては、トリフルオロメチル基、パーフルオロエチル基、パーフルオロプロピル基、パーフルオロオクチル基等が挙げられる。パーフルオロアルキルスルホニル基におけるパーフルオロアルキル基としては、上記パーフルオロアルキル基が挙げられる。パーフルオロアリアルスルホニル基におけるパーフルオロアリアル基は、アリアル基の水素原子を全てフッ素原子に置換した基であり、総炭素原子数としては24以下であることが好ましい。パーフルオロアリアル基の例としては、ペンタフルオロフェニル基等が挙げられる。このようなパーフルオロアルキルまたはパーフルオロアリアルスルホニル基の例としては、トリフルオロメタンスルホニル、パーフルオロエタンスルホニル、パーフルオロプロパンスルホニル、

14

パーフルオロオクタンスルホニル、ペンタフルオロベンゼンスルホニル等を挙げることができる。本発明において、Xとして好ましくはハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、より好ましくはハロゲン原子、ニトロ基である。

【0035】前記一般式(1)において、A₁はアゾ基に炭素原子で結合する一価のヘテロ環基であることが好ましい。アゾ基に炭素原子で結合する一価のヘテロ環基としては、酸素原子、硫黄原子、窒素原子から選ばれる少なくとも一種のヘテロ原子を環内に有する、5員または6員のヘテロ環基が好ましい。その中でも、含窒素ヘテロ環基であることが好ましい。また、ジアゾニウム塩の安定性の点で、芳香族性ヘテロ環基が好ましい。前記ヘテロ環基は、更に別の環で縮環されていても良く、縮環されたものの中では、5または6員の環が縮環したものが好ましい。また、前記ヘテロ環基は前述の置換基によって置換されていてもよい。

【0036】前記ヘテロ環基としては、ジアゾ成分から誘導されるものが好ましい。ジアゾ成分とは、アミノ基を置換基として有するヘテロ環化合物をジアゾ化合物に変換して、カブラーとジアゾカップリング反応させて導入できる部分構造のことであり、アゾ色素の分野では頻繁に使用される概念である。言い換えれば、前記ヘテロ環基としては、ジアゾ化反応が可能であるアミノ置換されたヘテロ環化合物のアミノ基を取り去り一価の基とした置換基であることが好ましい。

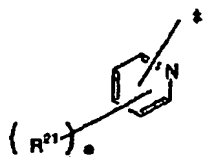
【0037】前記一般式(1)においてA₁またはB₁で示される、アゾ基に炭素原子で結合する一価のヘテロ環基の好ましい例を下記一般式(A-1)～(A-27)で示すが、本発明はこれらに何ら限定されるものではない。

【0038】

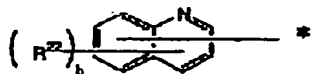
【化12】

15

(A-1)



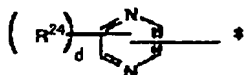
(A-2)



(A-3)



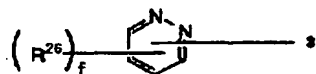
(A-4)



(A-5)

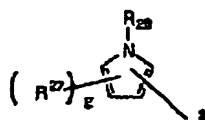


(A-6)



(9)

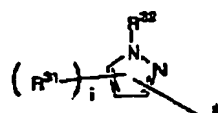
(A-7)



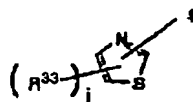
(A-8)



(A-9)



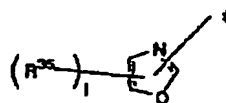
(A-10)



(A-11)



(A-12)



16

[0039]

[化13]

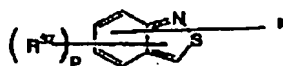
(10)

17

(A-13)



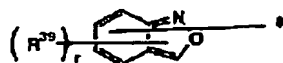
(A-14)



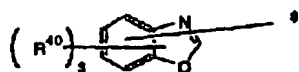
(A-15)



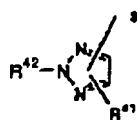
(A-16)



(A-17)



(A-18)

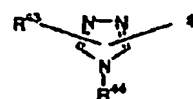


(A-26)



18

(A-19)



(A-20)



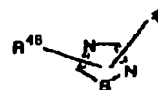
(A-21)



(A-22)



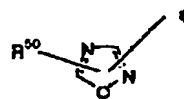
(A-23)



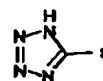
(A-24)



(A-25)



(A-27)



【0040】上記一般式(A-1)～(A-27)において、*はアゾ基との結合を示し、R²¹～R⁵¹は、各々独立に、水素原子または前記ヘテロ環基の置換基として挙げたものから選択される基を表す。a, p, q, r, sは、0または1～4の整数を表す。b, c, vは、0または1～6の整数を表す。d, e, f, g, t, uは、0または1～3の整数を表す。h, i, j, k, l, oは、0または1～2の整数を表す。a～vが

2以上のとき、2つ以上存在するR²¹～R⁵¹で表される置換基は、互いに同一であっても異なってもよい。

【0041】このような一価のヘテロ環基としては、下記一般式で表される基がより好ましい。

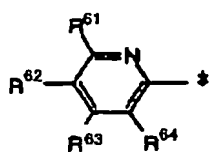
【0042】

【化14】

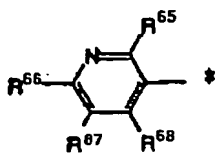
(11)

19

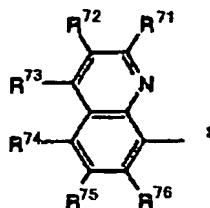
20



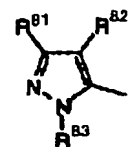
(A-I)



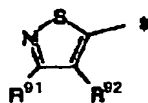
(A-II)



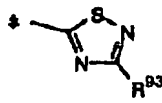
(A-III)



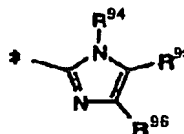
(A-IV)



(B-I)



(B-II)



(B-III)

【0043】式中、*はアゾ基との結合を示し、
R⁶¹、R⁶²、R⁶³、R⁶⁴、R⁶⁵、R⁶⁶、R⁶⁷、R⁶⁸、R⁷¹、R⁷²、R⁷³、R⁷⁴、R⁷⁵、R⁷⁶、R⁸¹、R⁸²、R⁸³、R⁹¹、R⁹²、R⁹³、R⁹⁴、R⁹⁵、R⁹⁶は、各々独立に、水素原子または置換基を表す。該置換基としては、前記ヘテロ環基の置換基として挙げたものを例として挙

げることができる。
【0044】前記置換基の中でも、R⁹¹、R⁹²としては、互いに結合して5または6員の環構造を形成するものがより好ましい。該環構造としてはベンゼン環がさらに好ましい。そのベンゼン環は置換基を有してもよい。該置換基としては、前述のヘテロ環基の置換基の例が好適に挙げられ、その中でもスルホン酸基（またはその塩）が好ましい。

【0045】前記置換基の中でも、R⁹³としては、ニトロ基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルキル基、アリール基が好ましい。前記置換基の中でも、R⁹⁵、R⁹⁶としては、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、アミノカルボニル基、シアノ基、アルキル基、アリール基が好ましい。前記置換基の中でも、R⁹⁴としては、水素原子、アルキル基、アリール基が好ましい。

【0046】前記置換基の中でも、R⁶¹、R⁶²、R⁶³、R⁶⁴、R⁶⁵、R⁶⁶、R⁶⁷、R⁶⁸、R⁷¹、R⁷²、R⁷³、R⁷⁴、R⁷⁵、R⁷⁶としては、各々独立に、水素原子、塩素原子、スルホン酸基、

カルボン酸基、アルキル基、アゾ基、アルキルスルホニル基、ニトロ基が好ましい。前記置換基の中でも、R⁸¹としては、アルキル基、アリール基、シアノ基、カルボン酸基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アシル基が好ましい。

【0047】前記置換基の中でも、R⁸²としては、アルキル基、アリール基、シアノ基、カルボン酸基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基が好ましい。前記置換基の中でも、R⁸³としては、水素原子、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基が好ましい。

【0048】一般式(I)において、Mは水素原子又は1価の陽イオンを表す。1価の陽イオンの例は、アルカリ金属イオン（例えばナトリウムイオン、カリウムイオン）、アルカリ土類金属イオン（例えば1/2カルシウムイオン、1/2マグネシウムイオン）、その他の金属イオン（例えば、1/3アルミニウムイオン）、遷移金属イオン（例えば、1/2亜鉛イオン）、有機陽イオン（例えばアンモニウムイオン、トリアルキルアンモニウムイオン、テトラアルキルアンモニウムイオン）が挙げられる。Mは、好ましくは、ナトリウムイオン、カリウムイオン、アンモニウムイオン、アルキル置換アンモニウムイオン、水素原子である。

【0049】本発明において、一般式(I)は、好ましくは前記一般式(II)で表され、より好ましくは前記一般式(III)で表され、特に好ましくは一般式(IV)で表される。これらの一般式におけるそれぞれの基は、以上の一般式(I)の説明で好ましい態様等として説明し

(12)

21

22

たものと同義である。

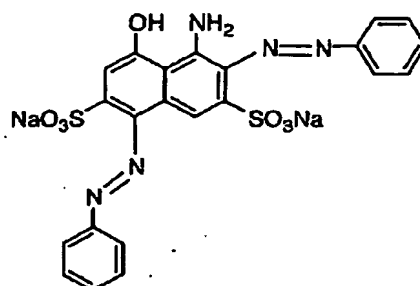
* のではない。

【0050】以下に本発明のアゾ化合物の具体例を挙げ
る。なお、本発明は、かかる具体例のみに限定されるも*

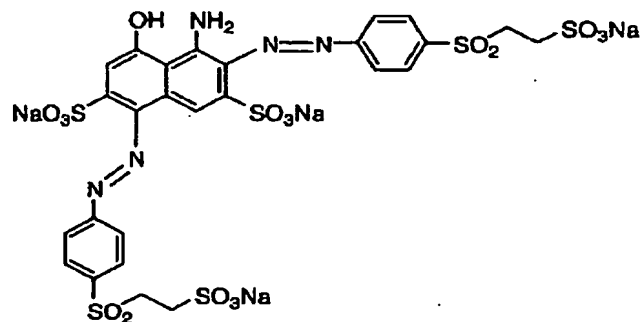
【0051】

【化15】

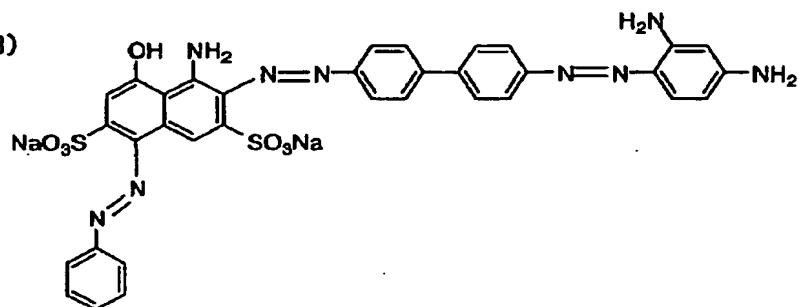
(1)



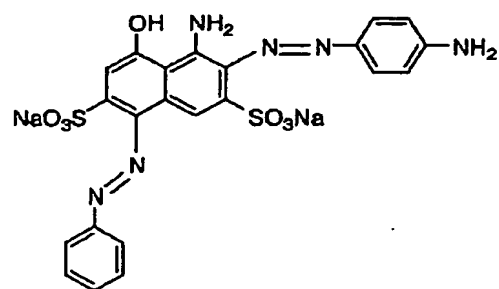
(2)



(3)



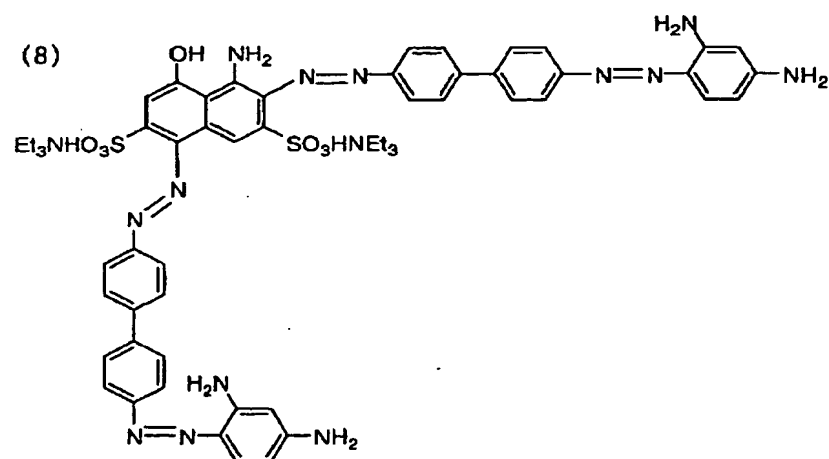
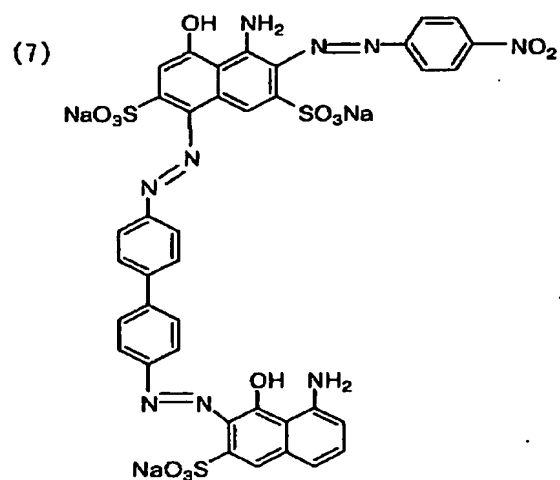
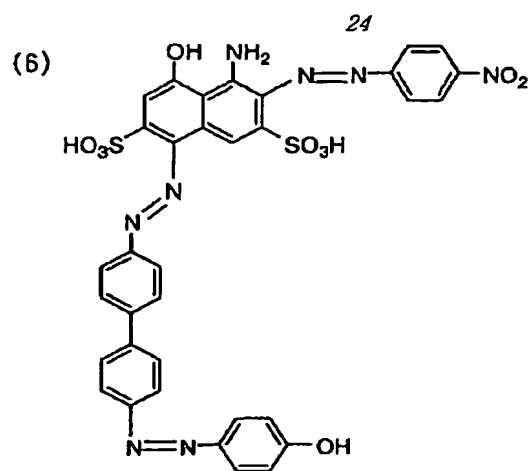
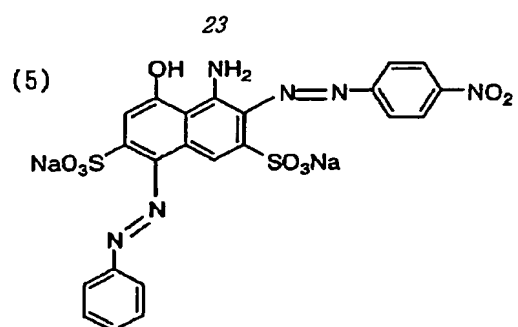
(4)



【0052】

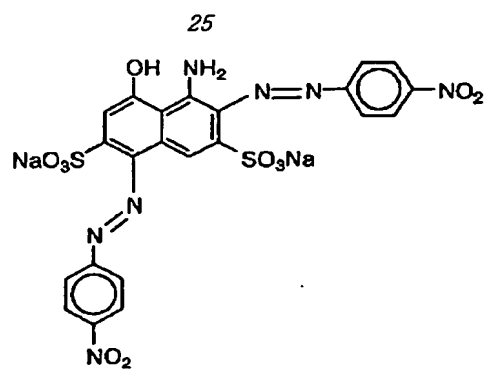
【化16】

(13)



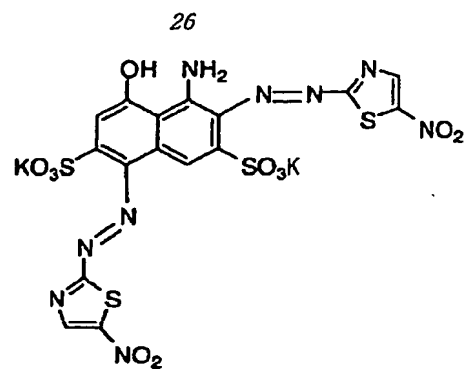
【0053】
【化17】

(9)

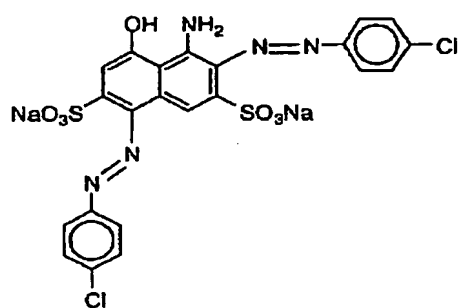


(14)

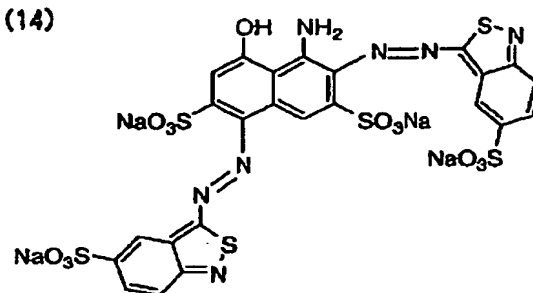
(13)



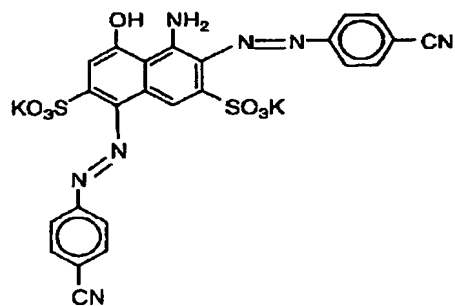
(10)



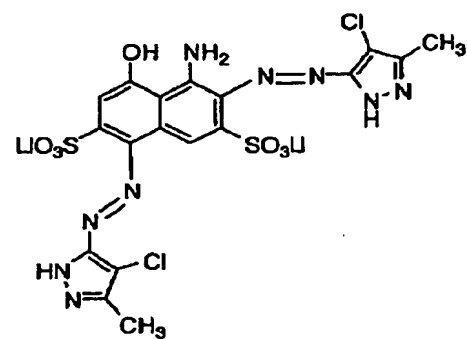
(14)



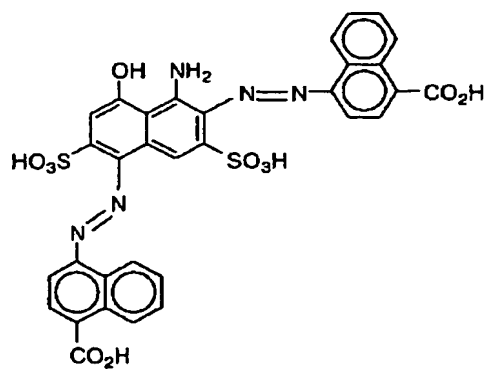
(11)



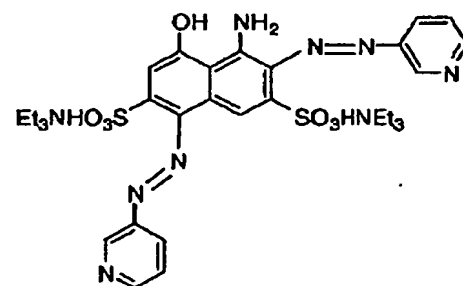
(15)



(12)



(16)



【0054】
【化18】

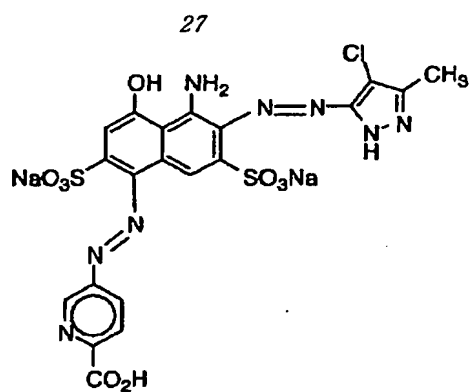
【0055】
【化19】

(15)

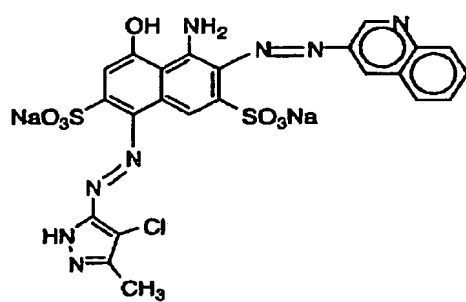
28

【 0 0 5 6 】
【 1 4 2 0 】

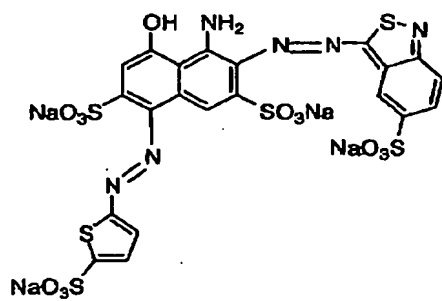
(17)



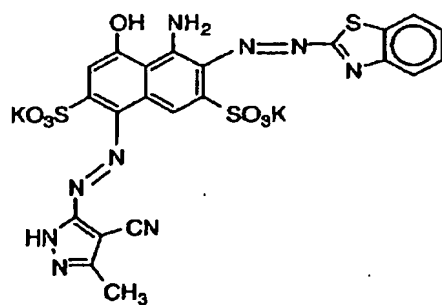
(18)



(19)



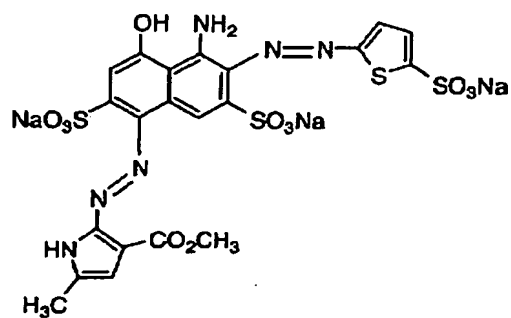
(20)



(16)

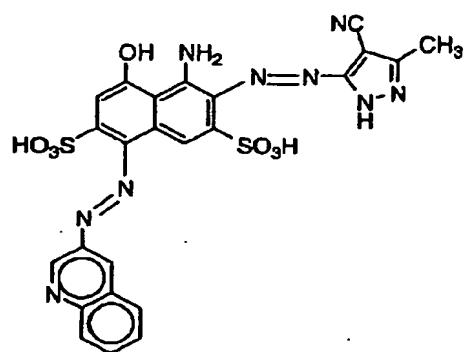
29

(21)

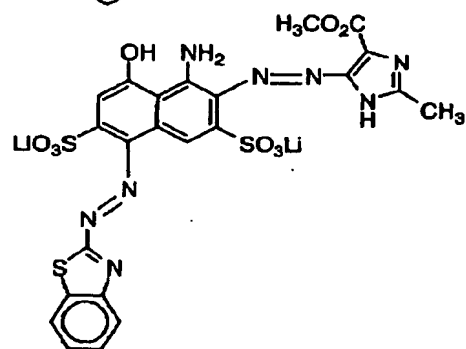


30

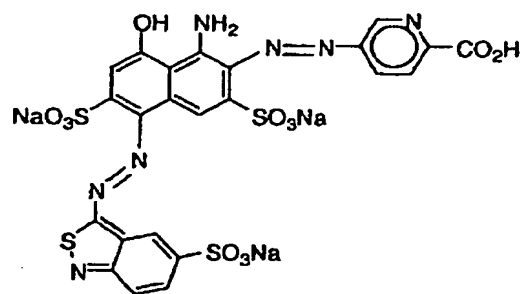
(22)



(23)



(24)



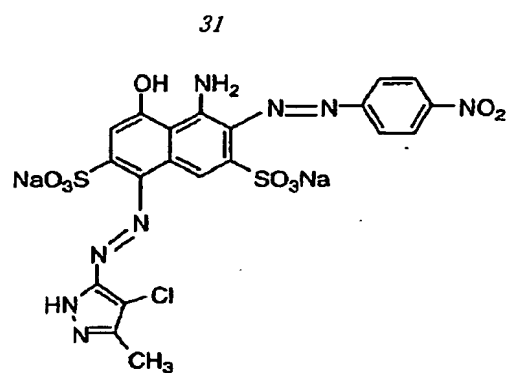
【0057】

【化21】

(17)

32

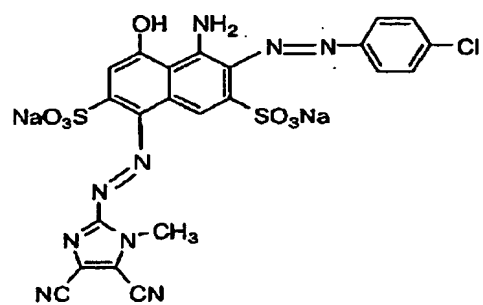
(25)



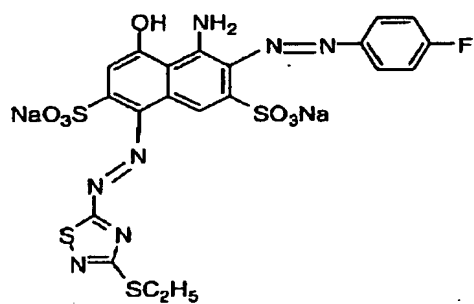
【0058】

【化22】

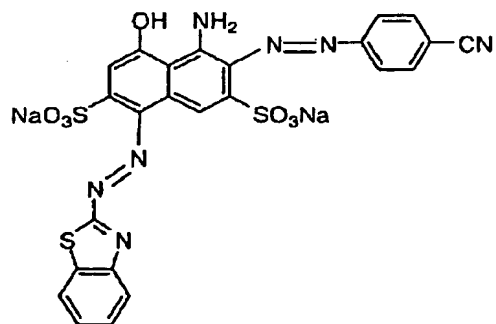
(26)



(27)



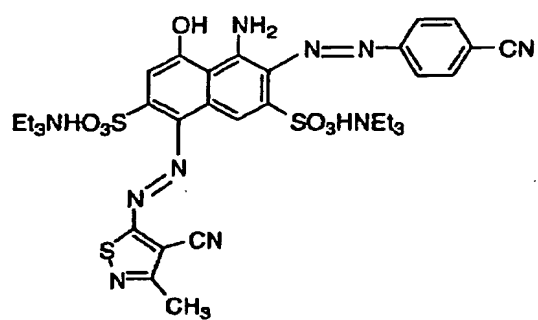
(28)



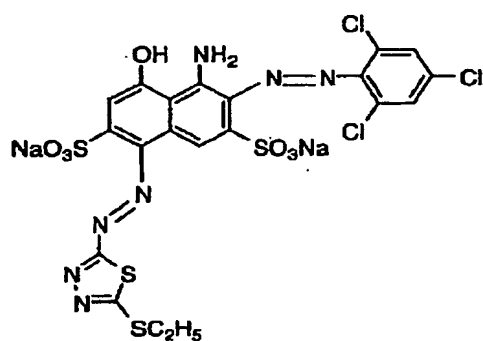
(18)

33
(29)

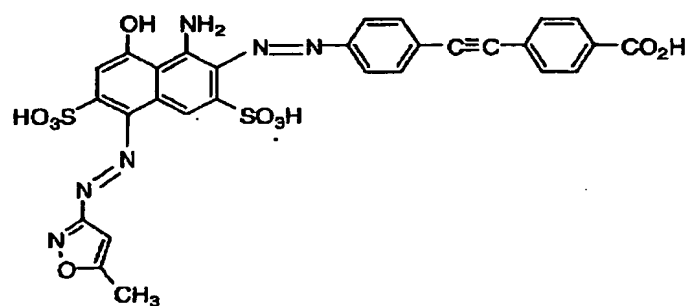
34



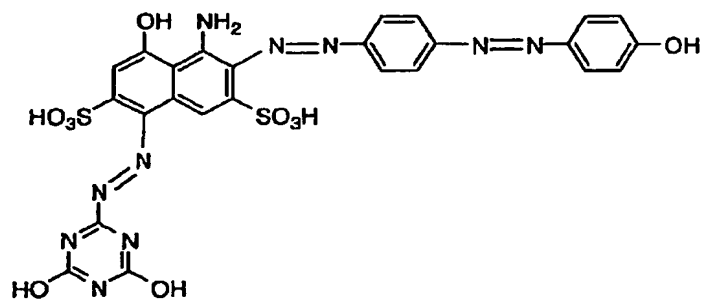
(30)



(31)



(32)



【0059】

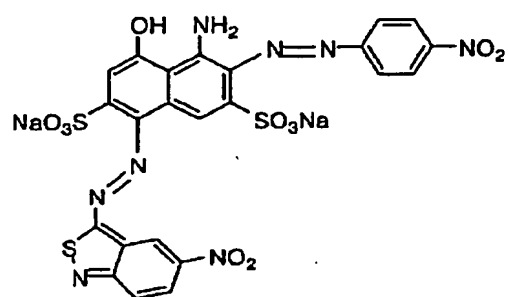
【化23】

(19)

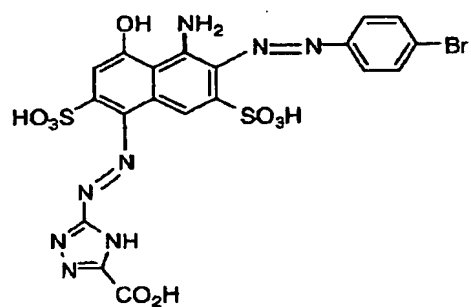
36

(33)

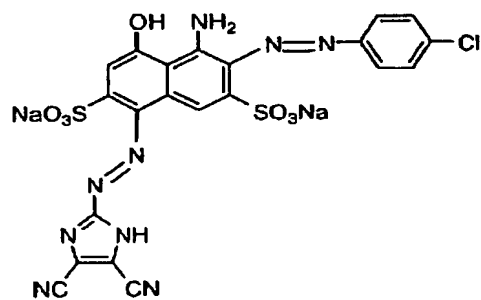
35

[0060]
[化24]

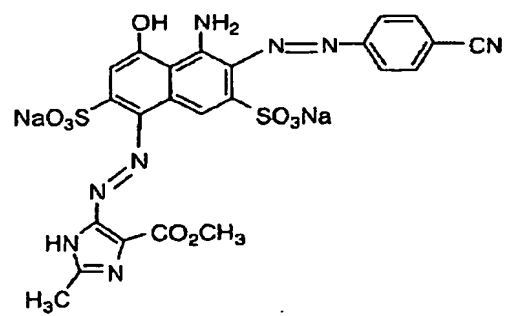
(34)



(35)

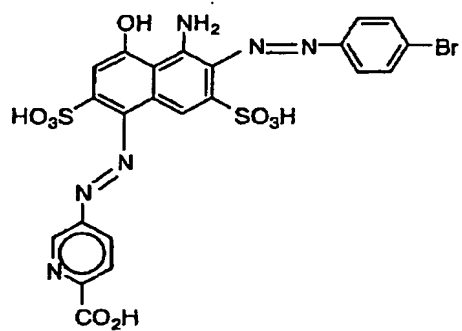


(36)



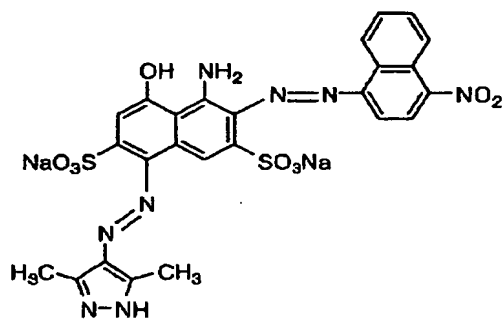
(20)

37
(37)

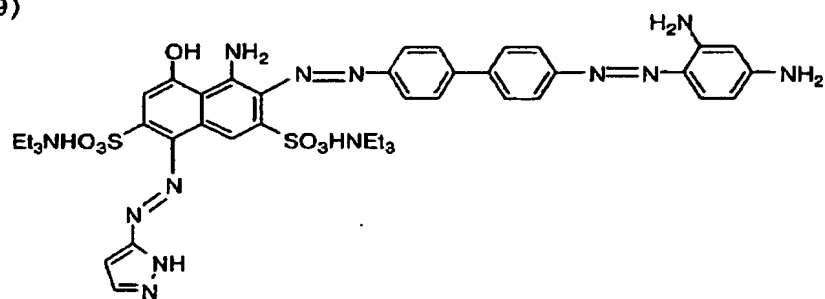


38

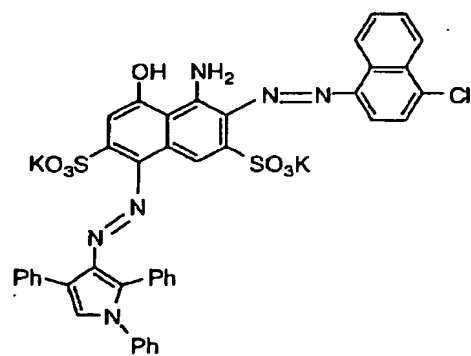
(38)



(39)



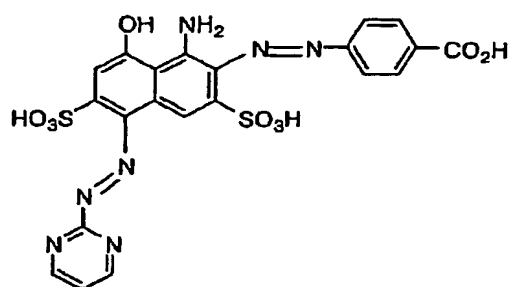
(40)



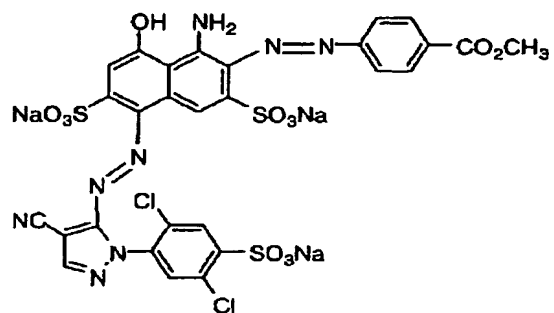
(21)

39
(41)

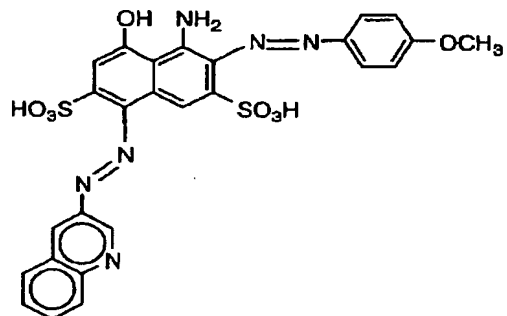
40



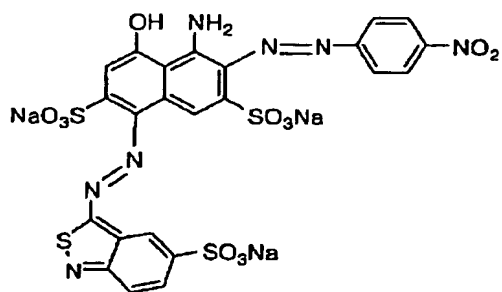
(42)



(43)



(44)



[0062]

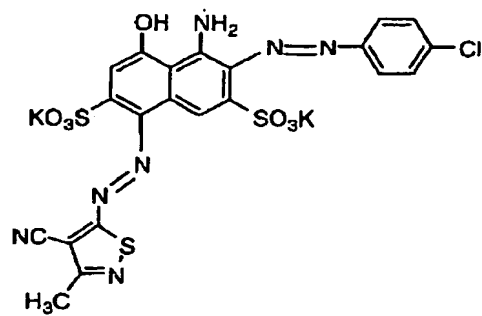
[化26]

(22)

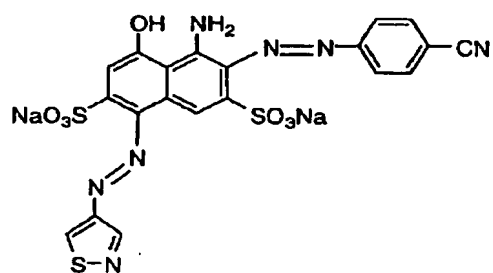
41

(45)

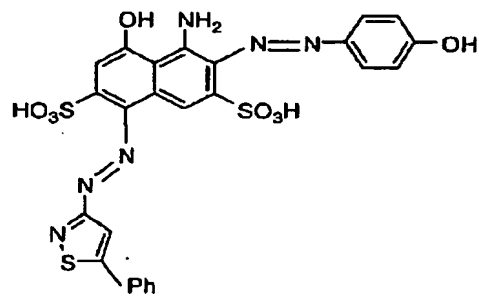
42



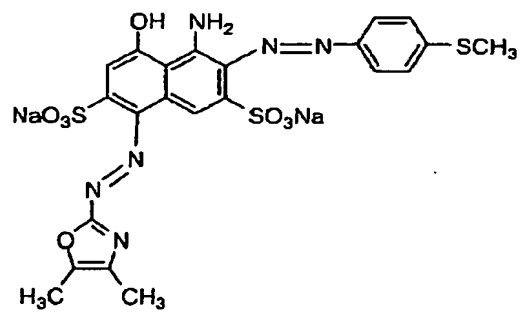
(46)



(47)



(48)



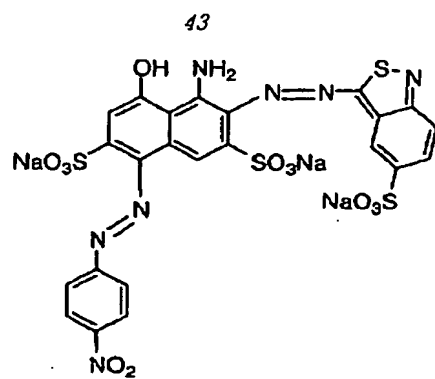
[0063]

[化27]

(23)

44

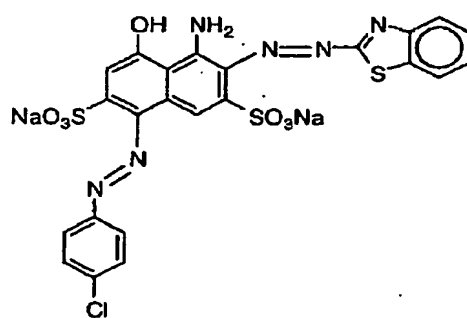
(49)



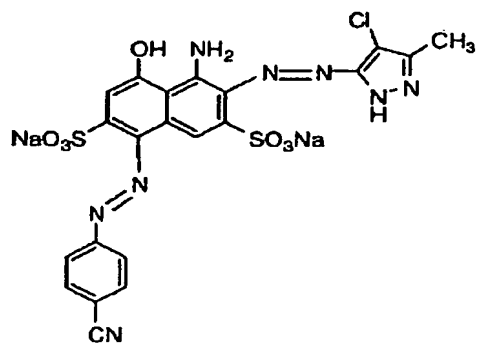
[0064]

[化28]

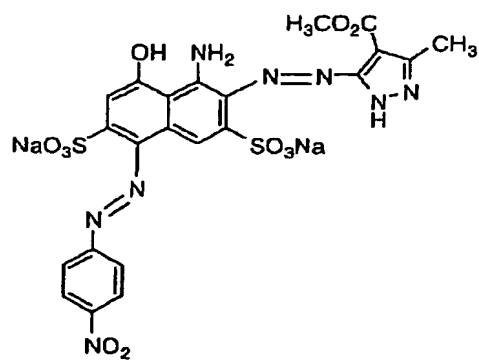
(50)



(51)

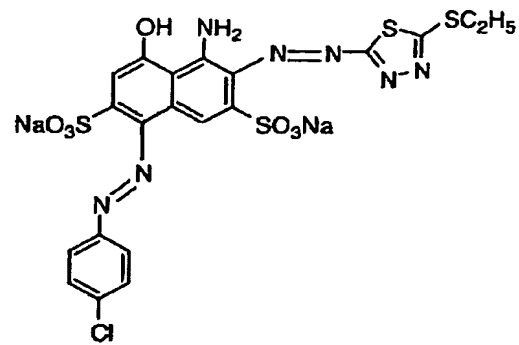


(52)



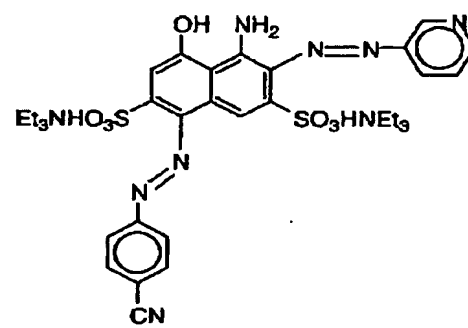
(24)

45
(53)

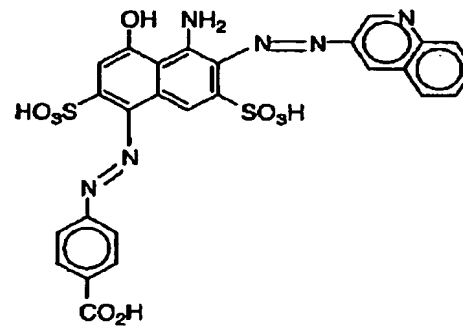


46

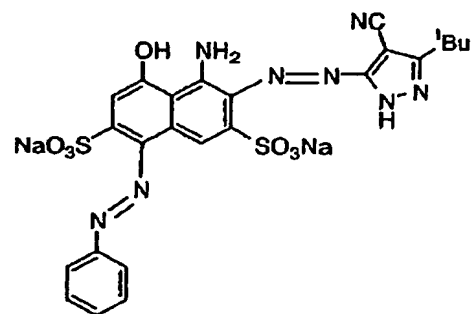
(54)



(55)



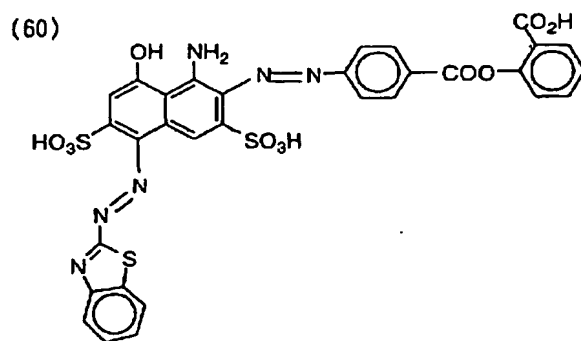
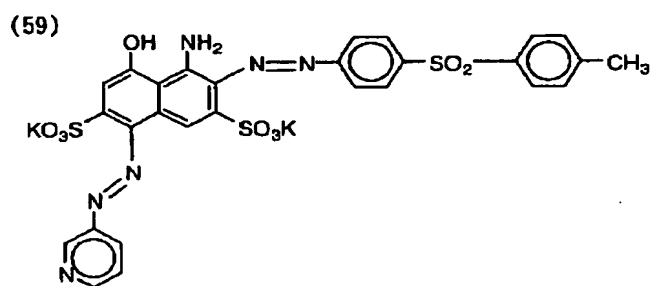
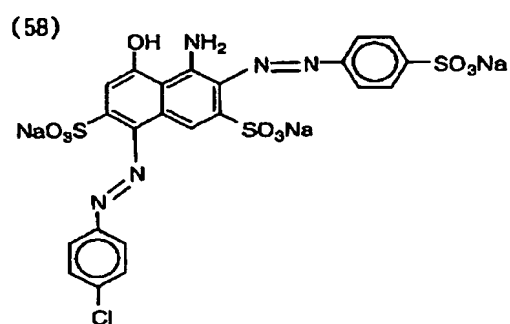
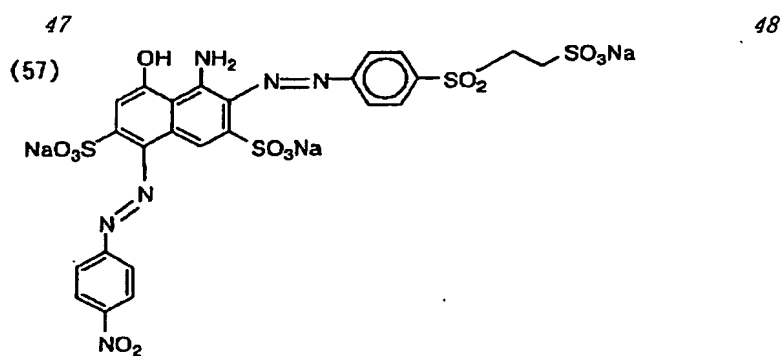
(56)



[0065]

[化29]

(25)



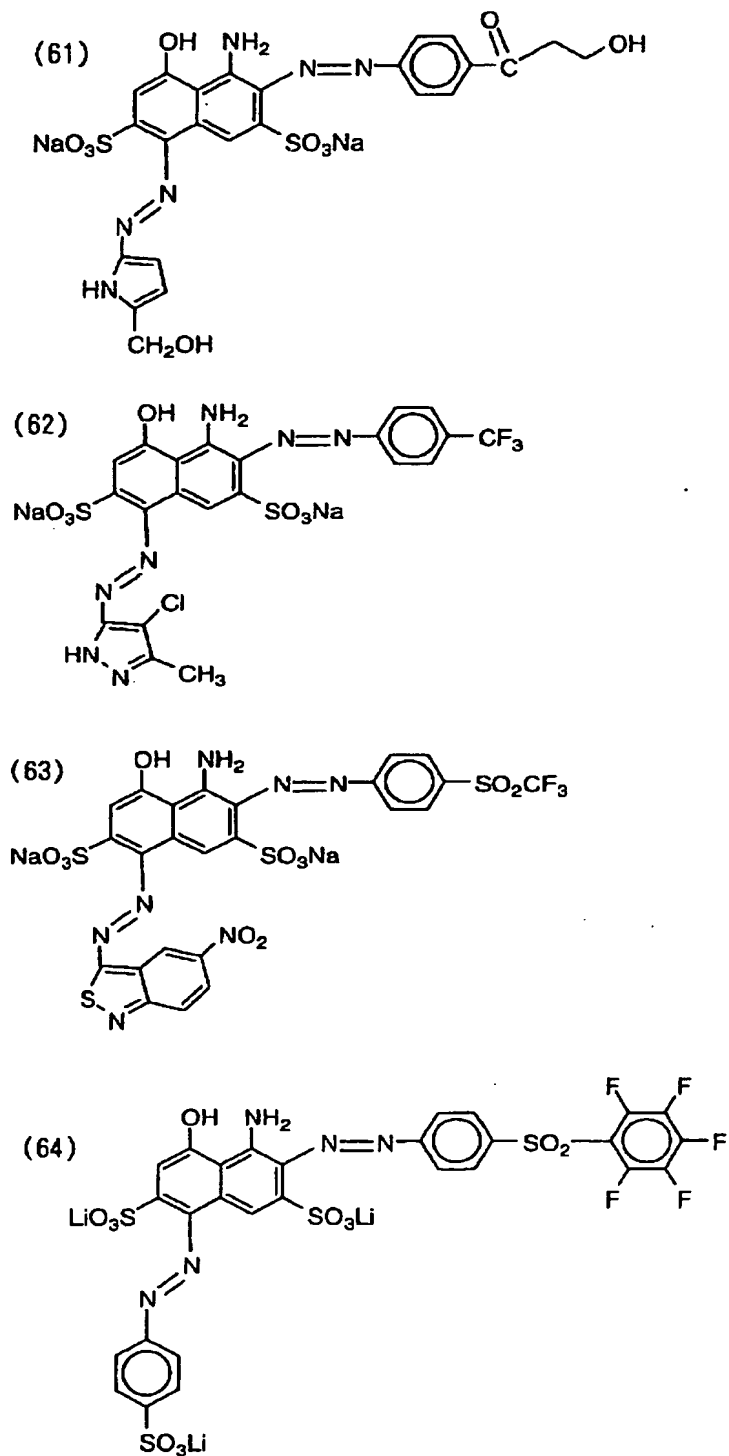
{ 0 0 6 6 }

{ 化 3 0 }

(26)

49

50

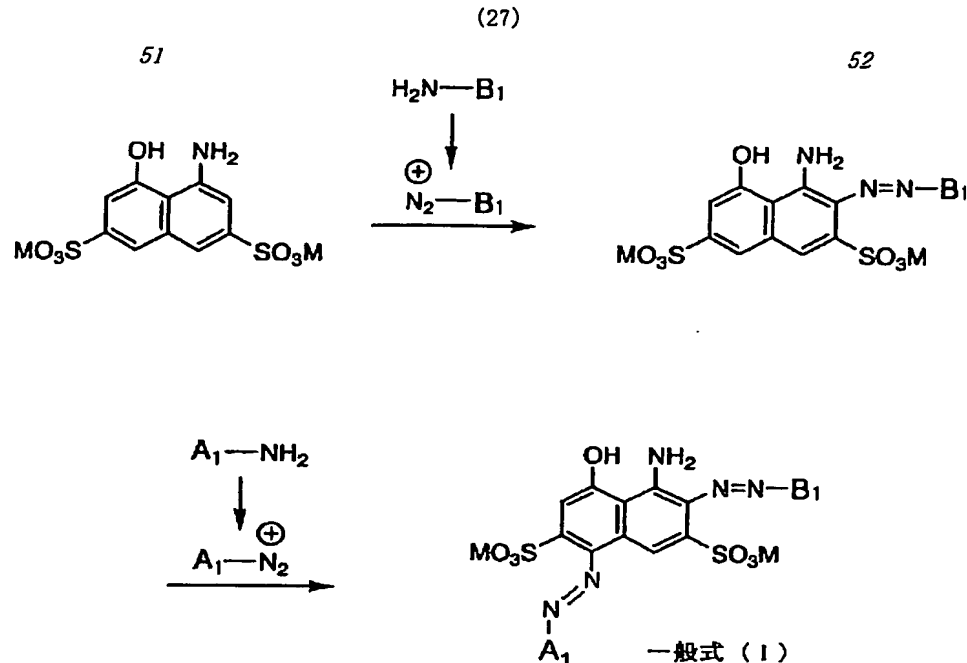


【0067】次に、本発明のアゾ化合物の合成法について、一般式(1)を例に説明するが、その他の一般式で表される化合物も同様にして合成できる。一般式(1)の化合物は、H酸にA₁、B₁を与えるジアゾ成分(ジアゾニウム塩)を順次反応させて合成する。アゾカップ

リングの順番は、どちらが先でも良いが、まずB₁部分のアゾ基を導入し、その後、A₁部分のアゾ基を導入することが好ましい。

【0068】

【化31】



【0069】更に具体的には、上記合成ルートに示すようにして合成できる。まず、 B_1 に対応するアミノ化合物をジアゾ化し、ジアゾ液を調製し、 H 酸とアゾカップリング反応させる。その時は、反応液が酸性であることが好ましい。その後、 A_1 に対応するアミノ化合物をジアゾ化し、前記生成物とアゾカップリング反応を行う。その時は、反応液がアルカリ性であることが好ましい。アゾカップリング反応については、「合成染料の化学」

(小西謙三、黒木委宣彦共著、槇書店 昭和38年、東京)に記載されている方法に準じて行うことができる。

【0070】本発明のアゾ化合物は、構造によっては、金属イオンと配位結合して、キレート化合物(いわゆるキレート色素)を形成しても構わない。キレートには、
 20 種々の公知の金属イオンが用いられる。その中でも、銅、ニッケル、鉄、コバルト、亜鉛、クロムなどを用いることができる。ただし、クロムイオンには毒性がある。そのため、インクジェットインクのように、人間が直接接触するような用途の場合は、クロムイオンは好ましくない。一方、人間が直接接触しない用途には、クロムイオンを使用することができる。クロムキレート色素は、光堅牢性が向上する場合があり、高い堅牢性が要求される場合には、好ましく使用される。本発明のアゾ化合物を色素として用いる場合、毒性と堅牢性等の色素の
 30 要求性能の両立の点から、銅キレートが好ましい。

【0071】(インク用組成物及びインクジェット用インク)次に、本発明のインク用組成物、及びインクジェット用インクについて説明する。本発明のアゾ化合物は、その物性から直接染料であるため、セルロースからなる材料を染色することが可能である。また、その他カルボンアミド結合を有する材料にも染色が可能なので、皮革、織物、紙の染色に幅広く用いることができる。その一方で、本発明のアゾ化合物の代表的な使用法としては、色素として液体の媒体に溶解してなるインク用組成
 40 物

物が挙げられる。

【0072】本発明のインク用組成物は、本発明のアゾ化合物を含有することを特徴とする。本発明のインク用組成物は、水もしくは、水に可溶な他の物質を更に含んだ水に、本発明のアゾ化合物を溶解することにより調製される。

【0073】前記インク用組成物の調製において、水に可溶な他の物質は、本発明のアゾ化合物の効果を害しない範囲内で含有される。水に可溶な他の物質としては、有機溶媒(水溶性)、添加剤、殺菌剤、防カビ剤等が挙げられる。

【0074】前記有機溶媒としては、アルコール類、エーテル類、カルボンアミド類、尿素類、エステル、スルホン類、スルホンアミド類、エステル類、ニトリル類が好適に挙げられ、その中でも、例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、エチレングリコール、そのモノメチルエーテル、1, 2-プロピレングリコール等が好ましい。また、この他、特開平11-349835号に記載されている有機溶媒を用いることも好ましい。これらの有機溶媒は単独で用いてもよいし、二種以上を併用してもよい。

【0075】前記添加剤としては、例えば、粘度調整剤、表面張力調整剤、 pH 調整剤、消泡剤、乾燥防止剤、浸透促進剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤等が好適に挙げられる。その他、印刷インキに通常用いられる添加剤を用いることができる。前記粘度調整剤や表面張力調整剤を用いて、イオン濃度を調整することにより、本発明のインク用組成物の粘度及び表面張力を最適な範囲に調整することが好ましい。また、水に可溶な他の物質として、前記殺菌剤、防霉剤を用いることができる。

【0076】前記表面張力調整剤としては、ノニオン、カチオン又はアニオン界面活性剤等が、好適に挙げられる。

(28)

53

【0077】前記pH調整剤としては、例えば、水酸化リチウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属の水酸化物、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム等の炭酸塩、酢酸カリウム、ケイ酸ナトリウム、リン酸二ナトリウム等の無機塩基、N-メチルジエタノールアミン、トリエタノールアミン等の有機塩基等が挙げられる。

【0078】なお、インク用組成物のpHとしては、保存安定性を向上させる点で、pH6~10が好ましく、pH7~10がより好ましい。また、インク用組成物の表面張力としては、25~70mN/mが好ましく、25~60mN/mがより好ましい。さらに、インク用組成物の粘度としては、30mPa・s以下が好ましく、20mPa・s以下がより好ましい。

【0079】前記消泡剤としては、フッ素系、シリコン系化合物やEDTAに代表されるキレート剤等も必要に応じて使用することができる。

【0080】前記乾燥防止剤は、インクジェット記録方式に用いるノズルのインク噴射口において、本発明のインク用組成物をインクジェット用インクに含有させて用いた場合に、インクが乾燥することによる目詰まりを防止する目的で好適に使用される。

【0081】前記乾燥防止剤としては、水より蒸気圧の低い水溶性有機溶剤が好ましい。該乾燥防止剤の具体例としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ポリエチレングリコール、チオジグリコール、ジチオジグリコール、2-メチル-1,3-プロパンジオール、1,2,6-ヘキサントリオール、アセチレングリコール誘導体、グリセリン、トリメチロールプロパン等に代表される多価アルコール類、エチレングリコールモノメチル（又はエチル）エーテル、ジエチレングリコールモノメチル（又はエチル）エーテル、トリエチレングリコールモノエチル（又はブチル）エーテル等の多価アルコールの低級アルキルエーテル類、2-ピロリドン、N-メチル-2-ピロリドン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、N-エチルモルホリン等の複素環類、スルホラン、ジメチルスルホキシド、3-スルホレン等の含硫黄化合物、ジアセトンアルコール、ジエタノールアミン等の多官能化合物、尿素誘導体が挙げられる。これらの中でも、グリセリン、ジエチレングリコール等の多価アルコールがより好ましい。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。これらの乾燥防止剤は、前記インク用組成物中に10~50質量%含有することが好ましい。

【0082】前記浸透促進剤は、インク用組成物を紙によりよく浸透させる目的で好適に使用される。前記浸透促進剤としては、例えば、エタノール、イソプロパノール、ブタノール、ジ（トリ）エチレングリコールモノブチルエーテル、1,2-ヘキサジオール等のアルコール類やラウリル硫酸ナトリウム、オレイン酸ナトリウム

54

やノニオン性界面活性剤等が挙げられる。前記浸透促進剤は、印字の滲み、紙抜け（プリントスルー）等を生じない範囲内で含有され、インク用組成物中に5~30質量%程度含有されれば通常十分な効果を発揮する。

【0083】前記紫外線吸収剤は、画像の保存性を向上させる目的で使用され、例えば、特開昭58-185677号公報、同61-190537号公報、特開平2-782号公報、同5-197075号公報、同9-34057号公報等に記載されたベンゾトリアゾール系化合物、特開昭46-2784号公報、特開平5-194483号公報、米国特許第3214463号等に記載されたベンゾフェノン系化合物、特公昭48-30492号公報、同56-21141号公報、特開平10-88106号公報等に記載された桂皮酸系化合物、特開平4-298503号公報、同8-53427号公報、同8-239368号公報、同10-182621号公報、特表平8-501291号公報等に記載されたトリアジン系化合物、リサーチディスクロージャーNo. 24239号に記載された化合物やスチルベン系、ベンズオキサゾール系化合物に代表される紫外線を吸収して蛍光を発する化合物、いわゆる蛍光増白剤等が挙げられる。

【0084】前記酸化防止剤は、画像の保存性を向上させる目的で使用され、例えば、各種の有機系及び金属錯体系の褪色防止剤を使用することができる。前記有機系の褪色防止剤としては、ハイドロキノン類、アルコキシフェノール類、ジアルコキシフェノール類、フェノール類、アニリン類、アミン類、インダン類、クロマン類、アルコキシアニリン類、複素環類、等が挙げられる。前記金属錯体系の褪色防止剤としては、ニッケル錯体、亜鉛錯体、等が挙げられ、具体的には、リサーチディスクロージャーNo. 17643の第VIIのI~J項、同No. 15162、同No. 18716の650頁左欄、同No. 36544の527頁、同No. 307105の872頁、同No. 15162に引用された特許に記載された化合物や、特開昭62-215272号公報の127頁~137頁に記載された代表的化合物の一般式及び化合物例に含まれる化合物を使用することができる。

【0085】前記防微剤としては、デヒドロ酢酸ナトリウム、安息香酸ナトリウム、ナトリウムピリジンチオン-1-オキシド、p-ヒドロキシ安息香酸エチルエステル、1,2-ベンズイソチアゾリン-3-オン及びその塩等が挙げられる。これらはインク用組成物中に0.02~1.00質量%使用するのが好ましい。

【0086】本発明のインク用組成物には、黒の色味を微調整するため、種々の色相を有するその他の色素を併用してもよい。その場合、本発明のアゾ化合物以外に、黄色、マゼンタ色、シアン色、その他の色の色素を例えば混合して用いることができる。

【0087】このような併用してもよい色素は、1種類

(29)

55

でも2種類以上でも構わないが、少なくとも1種はイエロー部に吸収極大を有していることがより好ましい。併用することができる色素の例としては以下の染料を挙げることができる。

【0088】適用できるイエロー染料としては、任意のものを使用する事が出来る。例えばカップリング成分としてフェノール類、ナフトール類、アニリン類、ピラゾロン類、ピリドン類、開鎖型活性メチレン化合物類を有する、ジアゾ成分がアリールもしくはヘテリルであるアゾ染料；例えばカップリング成分として開鎖型活性メチレン化合物類を有する主薬部がアリールもしくはヘテリルであるアゾメチン染料；例えばベンジリデン染料やモノメチンオキシノール染料等のようなメチン染料；例えばナフトキノン染料、アントラキノン染料等のようなキノン系染料、ジフェニルメタン染料、トリフェニルメタン染料、キサンテン染料のようなカルボニウム染料等があり、これ以外の染料種としてはキノフタロン染料、ニトロ・ニトロソ染料、アクリジン染料、アクリジノン染料、クマリン染料、キレート染料等を挙げることができる。

【0089】併用する染料として、以下に限定されるものではないが、上記水溶性染料を具体的に挙げれば、酸性染料としてC. 1. アシッドイエロー17、23、42、44、79、142； 食用染料としてC. 1. フードイエロー3、4； 直接染料としてC. 1. ダイレクトイエロー1、12、24、26、33、44、50、86、120、132、142、144； 塩基性染料としてC. 1. ベーシックイエロー1、2、11、13、14、15、19、21、23、24、25、28、29、32、36、40、41、45、49、51、53、63、64、65、67、70、73、77、87、91； 反応性染料としてC. 1. リアクティブイエロー1、5、11、13、14、20、21、22、25、40、47、51、55、65、67； 油溶性染料としてC. 1. ソルベントイエロー14、16、19、29、30、56、82、93、162； 等が挙げられる。

【0090】また、本発明においては併用する染料として、水非混和性有機溶媒に溶解する範囲で分散染料を用いることもできる。その好ましい具体例としては、C. 1. ディスパーズイエロー5、42、54、64、79、82、83、93、99、100、119、122、124、126、160、184：1、186、198、199、201、204、224、237；等が挙げられる。

【0091】本発明のインク用組成物において、本発明のアゾ化合物は、0.5～20質量%の範囲で含有されることが好ましく、3～10質量%で含有されることがさらに好ましい。色素を併用する場合は、併用してもよい色素が0～30質量%含有されることが好ましい。こ

56

れらの濃度で前述のように色素化合物を適当な溶媒に溶解させてインク用組成物とする。

【0092】本発明のインク用組成物は、各種分野において使用することができるが、筆記用水性インク、水性印刷インク、情報記録インク等に好適であり、該インク用組成物を含有してなるインクジェット用インク、例えばインクジェット用黒インクとして用いることが特に好ましい。従って、本発明のインクジェット用インクは、前記本発明のインク用組成物を含有することを特徴とする。

【0093】(インクジェット記録方法)ここでは、本発明のインクジェット記録方法について説明する。本発明のインクジェット記録方法は、前記インク用組成物を含有してなるインクジェット用インクを用いて記録を行うことを特徴とする。本発明のインクジェット記録方法においては、前記インク用組成物を含有してなるインクジェット用インクを用いて受像材料に記録を行うが、その際に使用するインクノズル等については特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。

【0094】前記受像材料としては、特に制限はなく、公知の被記録材、例えば、普通紙、樹脂コート紙、インクジェット専用紙、フィルム、電子写真共用紙、布帛、ガラス、金属、陶磁器等が挙げられる。前記被記録材の中でも、インクジェット専用紙が好ましく、例えば、特開平8-169172号公報、同8-27693号公報、同2-276670号公報、同7-276789号公報、同9-323475号公報、特開昭62-238783号公報、特開平10-153989号公報、同10-217473号公報、同10-235995号公報、同10-337947号公報、同10-217597号公報、同10-337947号公報、等に記載されているものがより好ましい。

【0095】また、本発明のインクジェット記録方法においては、前記受像材料の中でも、以下の記録紙及び記録フィルムが特に好ましい。

【0096】前記記録紙及び記録フィルムは、支持体と受像層とを積層してなり、必要に応じて、バックコート層等のその他の層をも積層して成る。なお、受像層をはじめとする各層は、それぞれ1層であってもよいし、2層以上であってもよい。

【0097】前記支持体としては、LBKP、NBKP等の化学パルプ、GP、PGW、RMP、TMP、CTMP、CMP、CGP等の機械パルプ、DIP等の古紙パルプ等からなり、必要に応じて従来の公知の顔料、バインダー、サイズ剤、定着剤、カチオン剤、紙力増強剤等を添加混合し、長網抄紙機、円網抄紙機等の各種装置で製造されたもの等が使用可能であり、また、これらの他、合成紙、プラスチックフィルムシート等であってもよい。

【0098】前記支持体の厚みとしては、10～250

(30)

57

μm 程度であり、坪量は $10\sim 250\text{ g/m}^2$ が望ましい。

【0099】前記支持体には、前記受像層を設けてもよいし、前記バックコート層をさらに設けてもよく、また、デンプン、ポリビニルアルコール等でサイズプレスやアンカーコート層を設けた後に、前記受像層及び前記バックコート層を設けてもよい。また、前記支持体には、マシンカレンダー、TGカレンダー、ソフトカレンダー等のカレンダー装置により平坦化処理を行ってもよい。

【0100】前記支持体の中でも、両面をポリオレフィン（例えば、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリエチレンテレフタレート、ポリブテン及びそれらのコポリマー等）でラミネートした紙、及びプラスチックフィルムが好ましく用いられる。前記ポリオレフィン中に、白色顔料（例えば、酸化チタン、酸化亜鉛等）又は色味付け染料（例えば、コバルトブルー、群青、酸化ネオジウム等）を添加することがより好ましい。

【0101】前記受像層には、顔料、水性バインダー、媒染剤、耐水化剤、耐光性向上剤、界面活性剤、その他の添加剤が含有される。

【0102】前記顔料としては、白色顔料が好ましく、該白色顔料としては、例えば、炭酸カルシウム、カオリン、タルク、クレー、珪藻土、合成非晶質シリカ、珪酸アルミニウム、珪酸マグネシウム、珪酸カルシウム、水酸化アルミニウム、アルミナ、リトポン、ゼオライト、硫酸バリウム、硫酸カルシウム、二酸化チタン、硫化亜鉛、炭酸亜鉛等の無機白色顔料、スチレン系ピグメント、アクリル系ピグメント、尿素樹脂、メラミン樹脂、等の有機顔料等が好適に挙げられる。これらの白色顔料の中でも、多孔性無機顔料が好ましく、細孔面積が大きい合成非晶質シリカ等がより好ましい。前記合成非晶質シリカは、乾式製造法によって得られる無水珪酸、及び、湿式製造法によって得られる含水珪酸のいずれも使用可能であるが、含水珪酸を使用することが特に好ましい。

【0103】前記水性バインダーとしては、例えば、ポリビニルアルコール、シラノール変性ポリビニルアルコール、デンプン、カチオン化デンプン、カゼイン、ゼラチン、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ポリビニルピロリドン、ポリアルキレンオキサイド、ポリアルキレンオキサイド誘導体、等の水溶性高分子、スチレンブタジエンラテックス、アクリルエマルジョン等の水分散性高分子等が挙げられる。これらの水性バインダーは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。これらの中でも、ポリビニルアルコール、シラノール変性ポリビニルアルコールが、前記顔料に対する付着性、及び受像層の耐剥離性の点で好ましい。

【0104】前記媒染剤としては、不動化されているこ

58

とが好ましい。そのためには、ポリマー媒染剤が好ましく用いられる。前記ポリマー媒染剤としては、特開昭48-28325号、同54-74430号、同54-124726号、同55-22766号、同55-142339号、同60-23850号、同60-23851号、同60-23852号、同60-23853号、同60-57836号、同60-60643号、同60-118834号、同60-122940号、同60-122941号、同60-122942号、同60-235134号、特開平1-161236号の各公報、米国特許2484430号、同2548564号、同3148061号、同3309690号、同4115124号、同4124386号、同4193800号、同4273853号、同4282305号、同4450224号の各明細書に記載がある。特開平1-161236号公報の212～215頁に記載のポリマー媒染剤が特に好適に挙げられる。同公報記載のポリマー媒染剤を用いると、優れた画質の画像が得られ、かつ画像の耐光性が改善される。

【0105】前記耐水化剤は、画像の耐水化に有効であり、カチオン樹脂が好適に挙げられる。前記カチオン樹脂としては、例えば、ポリアミドポリアミンエピクロロヒドリン、ポリエチレンイミン、ポリアミンスルホン、ジメチルジアリルアンモニウムクロライド重合体、カチオンポリアクリルアミド、コロイダルシリカ等が挙げられ、これらの中でも、ポリアミドポリアミンエピクロロヒドリンが特に好ましい。前記カチオン樹脂の含有量としては、前記受像層の全固形分に対して1～15質量%が好ましく、3～10質量%がより好ましい。

【0106】前記耐光性向上剤としては、例えば、硫酸亜鉛、酸化亜鉛、ヒンダードアミン系酸化防止剤、ベンゾフェノン系やベンゾトリアゾール系の紫外線吸収剤等が挙げられ、これらの中でも、硫酸亜鉛が特に好ましい。

【0107】前記界面活性剤は、塗布助剤、剥離性改良剤、スベリ性改良剤あるいは帯電防止剤として機能する。前記界面活性剤としては、特開昭62-173463号、同62-183457号の各公報に記載されたものが挙げられる。前記界面活性剤の代わりに有機フルオロ化合物を用いてもよい。前記有機フルオロ化合物は、疎水性であることが好ましい。前記有機フルオロ化合物としては、例えば、フッ素系界面活性剤、オイル状フッ素系化合物（例えば、フッ素油等）及び固体状フッ素化合物樹脂（例えば、四フッ化エチレン樹脂等）が含まれる。前記有機フルオロ化合物については、特公昭57-9053号（第8～17欄）、特開昭61-20994号、同62-135826号の各公報に記載がある。

【0108】前記その他の添加剤としては、例えば、顔料分散剤、増粘剤、消泡剤、染料、蛍光増白剤、防腐剤、pH調整剤、マット剤、硬膜剤等が挙げられる。

(31)

59

【0109】前記バックコート層には、白色顔料、水性バインダー、その他の成分が含有される。

【0110】前記白色顔料としては、例えば、軽質炭酸カルシウム、重質炭酸カルシウム、カオリン、タルク、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、二酸化チタン、酸化亜鉛、硫化亜鉛、炭酸亜鉛、サチンホワイト、珪酸アルミニウム、ケイソウ土、珪酸カルシウム、珪酸マグネシウム、合成非晶質シリカ、コロイダルシリカ、コロイダルアルミナ、擬ペーマイト、水酸化アルミニウム、アルミナ、リトポン、ゼオライト、加水ハロイサイト、炭酸マグネシウム、水酸化マグネシウム等の白色無機顔料、スチレン系プラスチックピグメント、アクリル系プラスチックピグメント、ポリエチレン、マイクロカプセル、尿素樹脂、メラミン樹脂等の有機顔料等が挙げられる。

【0111】前記水性バインダーとしては、スチレン/マレイン酸塩共重合体、スチレン/アクリル酸塩共重合体、ポリビニルアルコール、シラノール変性ポリビニルアルコール、デンプン、カチオン化デンプン、カゼイン、ゼラチン、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ポリビニルピロリドン等の水溶性高分子、スチレンブタジエンラテックス、アクリルエマルジョン等の水分散性高分子等が挙げられる。

【0112】前記その他の成分としては、消泡剤、抑泡剤、染料、蛍光増白剤、防腐剤、耐水化剤等が挙げられる。

【0113】なお、前記記録紙及び記録フィルムにおける構成層（バックコート層を含む）には、ポリマーラテックスを添加してもよい。前記ポリマーラテックスは、寸度安定化、カール防止、接着防止、膜のひび割れ防止のような膜物性改良の目的で使用される。前記ポリマーラテックスについては、特開昭62-245258号、同62-136648号、同62-110066号の各公報に記載がある。ガラス転移温度が低い（40℃以下の）ポリマーラテックスを前記媒染剤を含む層に添加すると、層のひび割れやカールを防止することができる。また、ガラス転移温度が高いポリマーラテックスを前記バックコート層に添加するとカールを防止することができる。

【0114】本発明のインクジェット記録方式には、特に制限はなく、公知の方法、例えば、静電誘引力を利用してインクを吐出させる電荷制御方式、 piezo素子の振動圧力を利用するドロップオンデマンド方式（圧力パルス方式）、電気信号を音響ビームに変えインクに照射して放射圧を利用してインクを吐出させる音響インクジェット方式、インクを加熱して気泡を形成し、生じた圧力を利用するサーマルインクジェット（バブルジェット

（登録商標）方式等のいずれであってもよい。なお、前記インクジェット記録方式には、フォトインクと称する濃度の低いインクを小さい体積で多数射出する方式、実質的に同じ色相で濃度の異なる複数のインクを用いて

60

画質を改良する方式や無色透明のインクを用いる方式が含まれる。

【0115】本発明のアゾ化合物は前記のようにセルロースからなる材料やカルボンアミド結合を有する材料を染色することが可能であるため、これを含有する本発明のインク用組成物及び該インク用組成物を用いたインクジェット記録方法は、皮革、織物、紙などに幅広く適用することができる。

【0116】

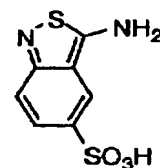
10 【実施例】以下、本発明を実施例に基づきさらに詳細に説明するが、これに限定されるものではない。

実施例1

（例示化合物44の合成）H酸ジナトリウム塩10gを0.1mol/l酢酸水溶液300mlに添加し、氷冷下攪拌した。p-ニトロベンゼンジアゾニウム塩のテトラフルオロホウ酸塩を少量ずつ添加した。30分後、1N希塩酸を加えて、pHを3に調整した後、塩化ナトリウムの20wt%水溶液を50ml加え、析出した固体を吸引濾過で濾取しモノアゾ体を得た。ヘテロ環アミノ化合物（下記化合物A）2.3g、水12ml、濃塩酸3mlを氷冷下攪拌しているところへ、亜硝酸ナトリウム1.04gを水2.5mlに溶解した溶液を加えて30分反応させてジアゾ液を調製した。

【0117】

【化32】



化合物A

【0118】モノアゾ体5.1g、酢酸ナトリウム3.3g、水200mlを氷冷下、攪拌しているところへ、先に調製したジアゾ液を滴下した。30分反応後、塩化ナトリウム水溶液を20ml加え、濃塩酸を加えてpHを3に調整した。析出した固体を吸引濾過で濾取し、乾燥した。該固体は主として2種の色素よりなることがHPLCにて確認された。この色素混合物を分取液体クロマトグラフィーを用いて分離、精製した。以下に示すようにNMR、マスペクトルを測定し、同定を行ったところ、2種の色素のうち、1種が目的とする本発明の化合物（例示化合物（44））であることが確認された。

【0119】前述の合成法により得られた黒色素の構造確認（特にアゾ基の置換位置の確認）は、下記のように行った。以下、説明のため、帰属された水素原子及びそのシグナルの一部を①～④、帰属された炭素原子及びそのシグナルの一部を1～9で示す。黒色素の1次元¹H-NMRでは、6～12 ppmに9つのシグナルを観測した。重水添加により消失した2つのブロードなシグナルを除く7つのシグナルを芳香環プロトンに帰属した。一重線あるいは

(32)

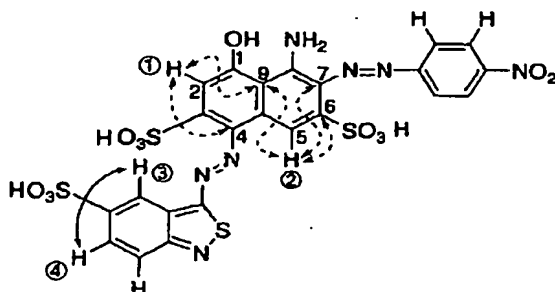
61

は一重線様に観測された3つのシグナルのうち、③ (8.07 ppm) は ^1H - ^1H COSYスペクトルにて二重線の④と相関が観られた (下記構造式中、実線の両矢印で表示)。したがって、① (8.49 ppm) と② (7.05 ppm) を、下記構造式に示すように母核 (H酸) 部分と帰属した。なお、①と②の間には、 ^1H - ^1H COSYスペクトルにおける相関は観測されなかった。つぎに、 ^1H 核と ^{13}C 核の相関を考察した。 ^1H - ^{13}C HMQCスペクトルから、母核部の ^1H -シグナル①および②の2つのプロトンに直結 ($^1\text{J}_{\text{CH}}$) した炭素を、それぞれ2 (112.97 ppm) および5 (129.12 ppm) と帰属した。また、 ^1H - ^{13}C HMBCスペクトルでは、①に関しては、 ^{13}C -シグナル4 (129.20 ppm) および9 (115.39 ppm) に3-ボンドの相関 ($^3\text{J}_{\text{CH}}$) が観られた (下記構造式中、破線の両矢印で表示)。②に関しては、7 (130.79 ppm) および9に3-ボンドの相関

($^3\text{J}_{\text{CH}}$) が観られ、6 (144.88 ppm) に2-ボンドの相関 ($^2\text{J}_{\text{CH}}$) が観られた (下記構造式中、破線の両矢印で表示)。なお、①から (プロトン②に直結の) 5への3-ボンドの相関 ($^3\text{J}_{\text{CH}}$)、および②から (プロトン①に直結の) 2への3-ボンドの相関 ($^3\text{J}_{\text{CH}}$) は観られなかった。以上から、得られた色素化合物の化学構造は、以下の構造式に示すようなH酸母核への4,7-ジスアゾ置換構造であることを確認した。なお、マスペクトルデータは701 (Fab. Nega) であった。

【0120】

【化33】



例示化合物 (44)

ジエチレングリコール

グリセリン

ジエチレングリコールモノブチルエーテル

2-ピロリドン

トリエタノールアミン

ベンゾトリアゾール

サーフィノールSTG

(商品名、エアープロダクツ社製)

PROXEL XL2

(商品名、ICI Co., Ltd. 製)

【0123】下記表1に示すように染料種、添加剤を変える以外は、上記本発明のブラック用インク液と同様にして、ライトマゼンタインク、マゼンタインク、ライトシアンインク、シアンインク、イエローインクを調製

62

【0121】(色相の比較) 本発明のアゾ化合物 (例示化合物 (44)) : 4, 7-ジスアゾ置換体) と、別途合成、精製した、2, 7-ジスアゾ置換体である比較化合物 (A) (構造式は後述) とのDMF溶液における色相を比較した。これらの化合物について、UV-2400PC (商品名、(株) 島津製作所製) を用いてDMF中で吸光度を測定した。この吸収スペクトルを図1に示した。図1中、曲線1は例示化合物 (44) の吸収スペクトルを示し、曲線2は比較化合物 (A) の吸収スペクトルを示す。図1のスペクトルより明らかなように、本発明の化合物は、450~660nmの領域において、比較化合物に比べより万遍なく強い吸収を有しており、黒色色素として好ましい吸収スペクトルを有していることがわかった。

【0122】実施例2

(インクセット101の作製) 下記の成分に脱イオン水を加え1リッターとした後、30~40℃で加熱しながら1時間攪拌した。その後KOH 10mol/lにてpH=9に調製し、平均孔径0.25μmのマイクロフィルターで減圧濾過し、本発明のインク用組成物としてブラック用インク液を調製した。

32.0 g/L

20 g/L

120 g/L

230 g/L

80 g/L

17.9 g/L

0.06 g/L

8.5 g/L

1.8 g/L

し、表1に示すインクセット101を作製した。

【0124】

【表1】

(33)

63

表1

インクセット101の構成

64

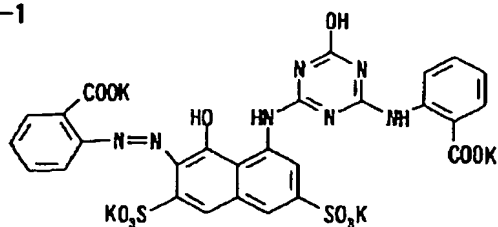
(単位: g/L)

染料	染料	染料	染料	染料	染料	染料
	T-1 7.0	T-1 28.0	T-2 8.75	T-2 35.0	T-3 14.7 T-4 14.0	例示化合物 (44) 32.0
ジエチレン glycol	150	110	130	200	160	20
尿素	37	46	—	—	—	—
グリセリン	130	130	150	180	150	120
トリエチレン glycol モノエーテル	130	140	130	140	130	—
ジエチレン glycol モノエーテル	—	—	—	—	—	230
2-ピロリドン	—	—	—	—	—	80
サフィノール465*	12.5	1.5	11.1	9.8	—	—
サフィノールASTG	—	—	—	—	9.0	8.5
トリエタノールアミン	6.9	7.4	6.8	6.7	0.8	17.9
ベンゾトリアゾール	0.08	0.07	0.08	0.08	0.06	0.06
Proxel XL2	3.5	2.5	1.8	2.0	2.5	1.8

* 商品名 (エアープロダクツ社製)

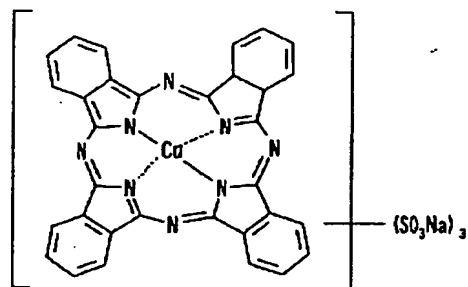
【0125】

T-1

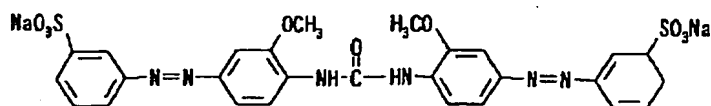


* * 【化34】

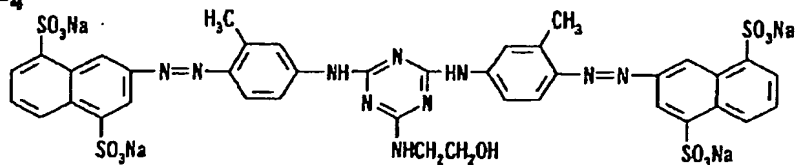
T-2



T-3



T-4



【0126】次にインクセット101から染料の種類を
表2に従うように変更したインクセット103、10
5、107を作製した。染料を変更する場合は、総添加
量がインクセット101の染料に対して等モルとなるよ
うに使用した。この際に、比較用のインクセットとし

て、表2に示すように、対応する2,7-ジスアゾ色素
を用いたインクセット102、104、106、108
を作製した。

【0127】

【表2】

(34)

65

66

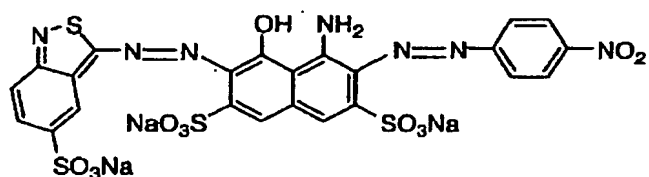
表 2

インクセット	ブラック染料	備考
101	例示化合物(44)	本発明
102	比較化合物(A)	比較例
103	例示化合物(35)	本発明
104	比較化合物(B)	比較例
105	例示化合物(28)	本発明
106	比較化合物(C)	比較例
107	例示化合物(27)	本発明
108	比較化合物(D)	比較例

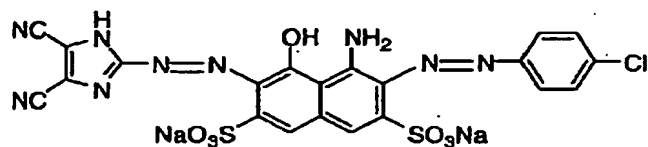
【0128】

* 10 * 【化35】

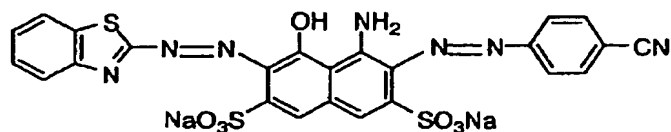
比較化合物(A)



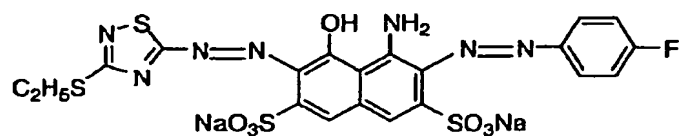
比較化合物(B)



比較化合物(C)



比較化合物(D)



【0129】次にこれらのインクセット101～108をインクジェットプリンターPM770C(商品名、E

(35)

67

PSON社製)のカートリッジに詰め、同機にて富士写真フイルム製 インクジェットペーパーフォト光沢紙EX (商品名)に画像を印刷し、色相の評価を行った。色相の評価は官能評価にて行った。

【0130】その結果、本発明のアゾ化合物に対し置換位置が異なる化合物を用いた比較用評価サンプル(インクセット102、104、106、108)は、青味がかっており、本発明による評価サンプルに比べ黒色度が低かった。これに対し、本発明のアゾ化合物より調製したインクを用いた、本発明による評価サンプル(インクセット101、103、105、107)は、比較用評価サンプルに比べ、いずれも黒色度が高かった。

【0131】

68

【発明の効果】本発明のインク用組成物は、優れた黒画像を形成することができる。また、該インク用組成物を用いた本発明のインクジェット記録方法も、上記と同様の優れた黒画像を形成することができる。また、本発明のアゾ化合物は高濃度でニュートラルな黒色を呈することができ、黒色素として優れる。したがって本発明のインク用組成物に好適に用いられる。

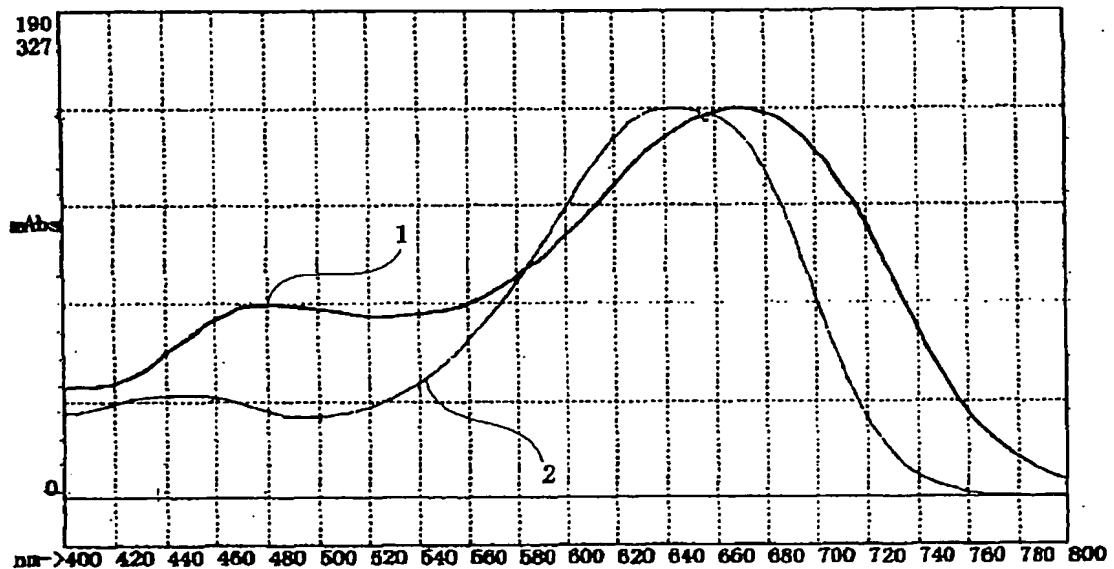
【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1で得られた本発明のアゾ化合物と比較用の色素についての吸収スペクトルである。

【符号の説明】

- 1 本発明の例示化合物(44)の吸収スペクトル
- 2 比較化合物(A)の吸収スペクトル

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 宇佐見 研
神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真
フイルム株式会社内

Fターム(参考) 2C056 EA04 FC01
2H086 BA55
4C033 AA02 AA17
4J039 BA29 BC05 BC16 BC19 BC20
BC29 BC33 BC41 BC44 BC47
BC50 BC51 BC52 BC53 BC54
BC55 BC65 BC66 BC73 BC77
BC79 EA42 GA24